

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-372806

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/087
 G03G 5/147
 G03G 9/00
 G03G 9/08
 G03G 9/083
 G03G 9/097
 G03G 15/02
 G03G 15/06
 G03G 15/08
 G03G 15/09
 G03G 15/16
 G03G 15/20
 G03G 21/10

(21)Application number : 2001-181343

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 15.06.2001

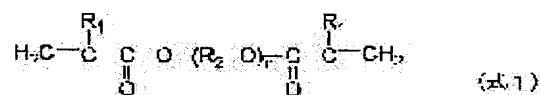
(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA
 INABA KOJI
 NAKAGAWA YOSHIHIRO
 KAWAMOTO KEIJI
 HASHIMOTO AKIRA
 TAKIGUCHI TAKESHI
 ITO MASANORI
 KUKIMOTO TSUTOMU
 ONO MANABU
 HANDA TOMOHITO

(54) TONER, METHOD FOR MANUFACTURING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having excellent low temperature fixing properties and high temperature offset resistance.

SOLUTION: The toner is prepared by polymerizing a polymerizable monomer composition containing at least polymerizable monomers, a coloring agent, a polar resin, ester-based wax and a crosslinking agent expressed by the formula. The melt index(MI) of the toner at 135° C and 68.6 N (7 kg load) ranges from 10 to 100 g/10 min. In the formula, R1 represents a hydrogen atom or 1-3C alkyl group, R2 represents a 2-6C straight chain or branched alkylene group and n represents 0 to 20.



* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

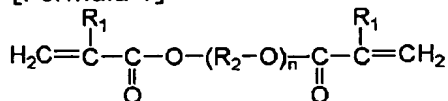
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is a toner produced by polymerizing a polymerization nature monomer composition which consists of a cross linking agent shown at least with a polymerization nature monomer, colorant, polar resin, an ester system wax, and a following formula, A toner, wherein melt-index (MI) values in 135 ** and the load 68.6N (7 kg) of this toner are 10 - 100g / 10min.

[Formula 1]



Among [type, R₁ shows the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-3, R₂ shows the straight chain or the letter alkylene group of branching of the carbon numbers 2-6, and n shows 0-20.]

[Claim 2]The toner according to claim 1, wherein the main peak molecular weights Mp are 5000-50000 in chromatogram of GPC of a THF soluble component of this toner and the weight average molecular weight Mw is 50000-1 million.

[Claim 3]The toner according to claim 1 or 2 characterized by the degrees of mean circle form being 0.95-1.00 in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 4]The toner according to any one of claims 1 to 3, wherein an addition of this cross linking agent is 0.01 to 5 mass part to polymerization nature monomer 100 mass part.

[Claim 5]The toner according to any one of claims 1 to 4, wherein acid values of this polar resin are 1-35 (mgKOH/g).

[Claim 6]The toner according to any one of claims 1 to 5, wherein this polar resin is polyester resin.

[Claim 7]A manufacturing method of a toner obtaining this polymerization nature monomer composition by polymerizing in a drainage system medium containing a dispersing agent in a manufacturing method of the toner according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]A manufacturing method of the toner according to claim 7, wherein this drainage system medium is adjusted to 8.5 from pH 4.5.

[Claim 9]In a toner which consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, **. Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T₁), Glass transition temperature (T₂₄) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is 40<=T₂₄<=70 (**).

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 (**)$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 (**)$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (minute)}$$

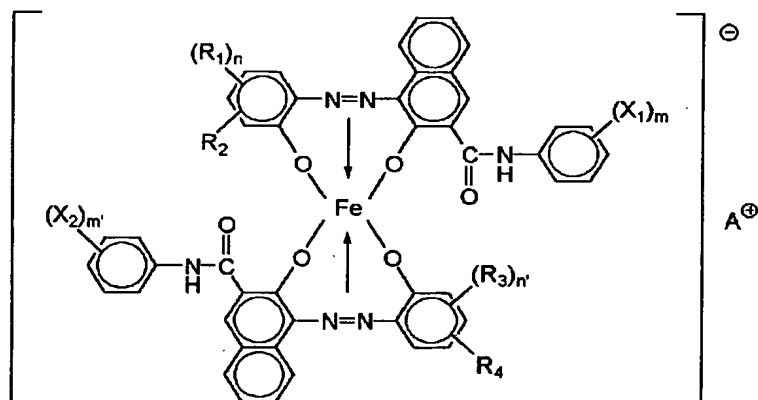
**. The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among ingredients which determine T_1 , **. In molecular weight distribution by gel permeation chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of a **. this toner, A toner for which the circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of this dry type toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is characterized by what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920-0.995.

[Claim 10] The toner according to claim 9, wherein a wax component is a compound which has one or more long chain ester groups of the carbon numbers 10-60.

[Claim 11] The toner containing at least one or more charge controlling agents shown in following general formula (I) according to claim 9 or 10.

[Formula 2]

一般式 (I)



[式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は 1～3 の整数を表し、 R_1 および R_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_5$ を表し、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい。また、 n および n' は 1～3 の整数を表し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表し、 R_5 はアルキル基、アリール基を表し、 A^\oplus は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。]

[Claim 12] Acid value (AV_1) of an ingredient which determines T_1 , a hydroxyl value (OHV_1),

Expression-of-relations ** $AV_{24} - AV_1$ ** ≤ 5 of the following [hydroxyl value / (OHV_{24}) / acid value (AV_{24}) of extractives extracted 24 hours after flowing back, and] (mgKOH/(per 1g of extractives))

**** OHV₂₄-OHV₁ ** <=5 (mgKOH/(per 1g of extractives))**

The toner according to any one of claims 9 to 11 filling all.

[Claim 13]The toner according to any one of claims 9 to 12, wherein not less than several 95 percent of particle toner which has a 10-200-nm-thick continuous layer exists in a periphery.

[Claim 14]The toner according to any one of claims 9 to 13 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970-0.995.

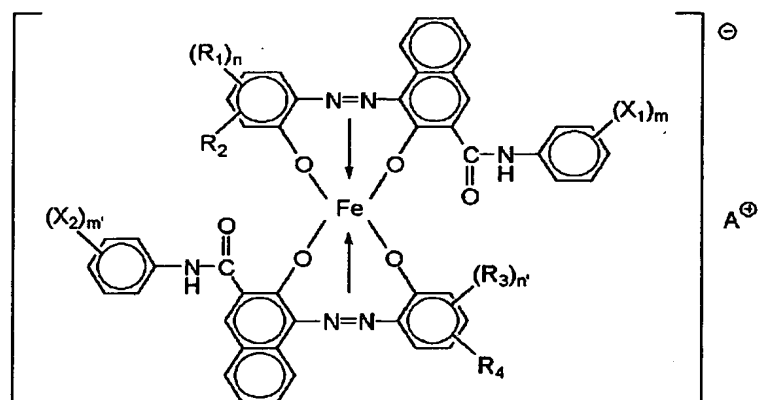
[Claim 15]The toner according to any one of claims 9 to 14 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 16]The toner according to any one of claims 9 to 15 characterized by making a surface layer form by a seed polymerization method.

[Claim 17]To a fine grain containing at least one sort of binding resin, colorant, a wax component, and at least one or more charge controlling agents shown in following general formula (I). A manufacturing method of a toner making a surface layer form by adding and carrying out seed polymerization of the polymerization nature monomer composition which uses at least one or more polymerization nature monomers and polymerization initiators as an essential ingredient.

[Formula 3]

一般式 (I)



[式中、X₁ およびX₂ は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、X₁ とX₂ は同じであっても異なってもよく、mおよびm' は1～3の整数を表し、R₁ およびR₃ は水素原子、炭素数1～18のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数1～18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O—R}_6$ を表し、R₁ とR₃ は同じであっても異なってもよい。また、nおよびn' は1～3の整数を表し、R₂ およびR₄ は水素原子またはニトロ基を表し、R₅ はアルキル基、アリール基を表し、A⁺ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。]

[Claim 18]A manufacturing method of the toner according to claim 17 manufacturing said fine grain with a suspension polymerization method or an emulsion polymerization method, and carrying out seed polymerization when the polymerization conversion is 30 to 95%.

[Claim 19]A manufacturing method of the toner according to claim 17 or 18 which contains a charge

controlling agent as an essential ingredient in a polymerization nature monomer composition in said manufacturing method.

[Claim 20] In an image formation method characterized by comprising the following, this toner, It is a dry type toner which consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, **. Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T_1), Glass transition temperature (T_{24}) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is $40 \leq T_{24} \leq 70$ (**).

An electrifying process which impresses voltage to charge members and is charged from the exterior to electrostatic latent image support at least.

A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic latent image support.

A developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support.

A transfer process which transfers a toner image on electrostatic latent image support to a transfer material, and a fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material.

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 \text{ (**)}$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 \text{ (**)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (minute)}$$

**. The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among ingredients which determine T_1 , **. In molecular weight distribution by gel permeation

chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of a **. this toner, An image formation method for which the circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of this dry type toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is characterized by what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920-0.995.

[Claim 21] In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, the circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form by 0.920-0.995. The image formation method according to claim 20, wherein circularity standard deviation is less than 0.040.

[Claim 22] The image formation method according to claim 20 or 21 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970-0.995.

[Claim 23] The image formation method according to any one of claims 20 to 22 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 24] The image formation method according to any one of claims 20 to 23, wherein movement speed of a toner support side in a developing area is the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of electrostatic latent image support in this developing process and surface roughness R_a (micrometer) of this toner support is 1.5 or less.

[Claim 25] The image formation method according to any one of claims 20 to 24 countering with this

toner support and allotting a ferromagnetic metal braid with a very small interval.

[Claim 26]The image formation method according to any one of claims 20 to 25 contacting a braid which counters with this toner support and consists of elastic bodies.

[Claim 27]The image formation method according to any one of claims 20 to 26 developing negatives having a fixed interval with this electrostatic charge latent image support and toner support, and impressing a mutual electric field.

[Claim 28]The image formation method according to any one of claims 20 to 27, wherein this electrifying process contacts charge members to electrostatic latent image support, impresses voltage to charge members from the exterior and is charged in electrostatic latent image support.

[Claim 29]The image formation method according to any one of claims 20 to 28, wherein this electrostatic latent image support and a transfer device contact via this transfer material in the case of a transfer process which carries out electrostatic image transfer of the toner image on electrostatic latent image support to a transfer material using a transfer device.

[Claim 30]The image formation method according to any one of claims 20 to 29 which this heat fixing process does not have supply of a fluid for offset prevention, or is characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material with the heat fixing device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 31]The image formation method according to any one of claims 20 to 30 characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material by a pressurizing member in which this heat fixing process carries out opposite pressure welding at a heating body by which fixing support was carried out, and this heating body and, which it sticks to this heating body via a film.

[Claim 32]Residual toner which is not transferred on electrostatic latent image support after transfer is cleaned and collected, The image formation method according to any one of claims 20 to 31 having a toner reuse mechanism in which supply this collected toner to a developing means, make a developing means hold again, and an electrostatic latent image on electrostatic latent image support is developed.

[Claim 33]In an image formation method characterized by comprising the following, this toner, It is a dry type toner which consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, ** . Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T_1),

Glass transition temperature (T_{24}) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is $40 \leq T_{24} \leq 70$ (**).

An electrifying process which impresses voltage to charge members and is charged from the exterior to electrostatic latent image support at least.

A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic charge latent image support.

A developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support.

The first transfer process that transfers a toner image on electrostatic latent image support to an intermediate transfer body, the 2nd transfer process that transfers a toner image on this intermediate transfer body to a transfer material, and a fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material.

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 \text{ (**)}$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 \text{ (**)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (minute)}$$

** . The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among

ingredients which determine T_g , **. In molecular weight distribution by gel permeation chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of this toner, An image formation method for which the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this dry type toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is characterized by what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920-0.995.

[Claim 34] In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form by 0.920-0.995. The image formation method according to claim 33, wherein circularity standard deviation is less than 0.040.

[Claim 35] The image formation method according to claim 33 or 34 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.970-0.995.

[Claim 36] The image formation method according to any one of claims 33 to 35 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 37] The image formation method according to any one of claims 33 to 36, wherein movement speed of a toner support side in a developing area is the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of electrostatic latent image support in this developing process and surface roughness Ra (micrometer) of this toner support is 1.5 or less.

[Claim 38] The image formation method according to any one of claims 33 to 37 countering with this toner support and allotting a ferromagnetic metal braid with a very small interval.

[Claim 39] The image formation method according to any one of claims 33 to 37 contacting a braid which counters with this toner support and consists of elastic bodies.

[Claim 40] The image formation method according to any one of claims 33 to 39 developing negatives having a fixed interval with this electrostatic charge latent image support and toner support, and impressing a mutual electric field.

[Claim 41] The image formation method according to any one of claims 33 to 40, wherein this electrifying process contacts charge members to electrostatic latent image support, impresses voltage to charge members from the exterior and is charged in electrostatic latent image support.

[Claim 42] The image formation method according to any one of claims 33 to 41, wherein this electrostatic latent image support and a transfer device contact via this transfer material in the case of a transfer process which carries out electrostatic image transfer of the toner image on electrostatic latent image support to a transfer material using a transfer device.

[Claim 43] The image formation method according to any one of claims 33 to 42 which this heat fixing process does not have supply of a fluid for offset prevention, or is characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material with the heat fixing device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 44] The image formation method according to any one of claims 33 to 43 characterized by carrying out heat fixing of the toner image to a recording material by a pressurizing member in which this heat fixing process carries out opposite pressure welding at a heating body by which fixing support was carried out, and this heating body and, which it sticks to this heating body via a film.

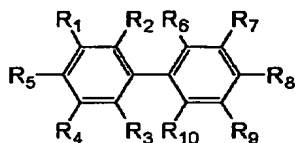
[Claim 45] Residual toner which is not transferred on electrostatic latent image support after transfer is cleaned and collected, The image formation method according to any one of claims 33 to 44 having

a toner reuse mechanism in which supply this collected toner to a developing means, make a developing means hold again, and an electrostatic latent image on electrostatic latent image support is developed.

[Claim 46] In a toner which consists of binding resin, colorant, and a release agent at least, at least some binding resin has the structure of cross linkage by a cross linking agent, and this cross linking agent is a following general formula [a].

[Formula 4]

一般式 [a]



(Among R₁ in a formula – R₅, at least one of at least one, R₆ – R₁₀ is a substituent which has a vinyl group, and) Independently others, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, C₁ – the saturation / unsaturation alkyl group of C₂₀. It is chosen from the group who consists of an alkoxy group, an aromatic hydrocarbon group, hydroxyl, a carboxyl group, the 1–3rd class amino group, a nitro group, a sulfone group, a sulfo amide group, a cyano group, alkyl carboxylate, and an acyl group. Toner which is a biphenyl compound expressed.

[Claim 47] The toner according to claim 46, wherein this toner is polymerization process toner obtained by polymerizing a polymerization nature monomer composition which consists of a polymerization nature monomer, colorant, a release agent, and a cross linking agent at least.

[Claim 48] The toner according to claim 46 or 47 in which this release agent is [the melting point] 40–100 ** with an ester system wax.

[Claim 49] A manufacturing method of a toner polymerizing this polymerization nature monomer composition in aqueous carrier fluid which is a manufacturing method of the toner according to any one of claims 46 to 48, and contains a salt compound of difficulty water solubility as dispersion stabilizer.

[Claim 50] A manufacturing method of the toner according to claim 49 performing a polymerization of this polymerization nature monomer composition after adjusting pH of this aqueous carrier fluid to 4.5–8.5.

[Claim 51] In a toner which has particle toner which contains binding resin and colorant at least, A toner with which a multiple oxide in which the surface is processed by organic compound at least as this colorant is used, this multiple oxide contains Fe and Mn at least, and content of Mn in this multiple oxide is characterized by being 2–55atom% to a total Fe amount in this multiple oxide.

[Claim 52] The toner according to claim 51 with which content of Mn in this multiple oxide is characterized by being 3–50atom% to a total Fe amount in this multiple oxide.

[Claim 53] The toner according to claim 51 or 52, wherein a surface treatment of this multiple oxide is performed using a silicon content compound at least.

[Claim 54] The toner according to claim 53, wherein this silicon content compound contains a silane coupling agent at least.

[Claim 55] The toner according to any one of claims 51 to 54, wherein a pitch diameter of this multiple oxide is 0.01–0.13 micrometer.

[Claim 56] The toner according to any one of claims 51 to 55, wherein nitrogen adsorption specific surface area (BET specific surface area) of this multiple oxide is 6–80m²/g.

[Claim 57] The toner according to any one of claims 51 to 56, wherein a surface treatment of this multiple oxide is performed by wet process.

[Claim 58]The toner according to any one of claims 51 to 57, wherein a weight average particle size is 1–9 micrometers.

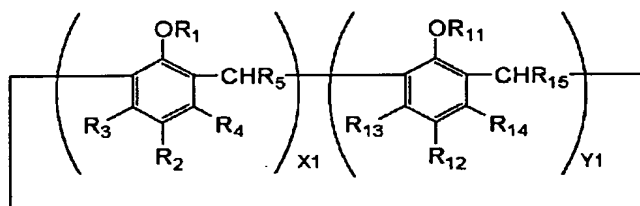
[Claim 59]The toner according to any one of claims 51 to 58, wherein a part or the whole of a toner is formed by the polymerizing method.

[Claim 60]A toner characterized by the following.

Image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least to image support by which charged electrifying process; (b) electrification was carried out by image exposure. An exposure process which forms an electrostatic latent image; When a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of toner support contacts the surface of this image support in (c) this electrostatic latent image, development of this electrostatic latent image is finished, A developing process which forms a toner image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Or it has cleaning process; which carries out cleaning removal of the toner which remains on this image support surface after transfer process; transferred to a transfer material without passing, and the (e) transfer process, It is a toner used for an image formation method which repeats a process of the above (a) thru/or (e) using cleaned image support, and these toners are binding resin, colorant, a wax component, and a phenol derivative condensate at least. A phenol derivative condensate in this toner is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown with a following general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, Zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by a chain condensate:5 – 95 mass % general formula <C> in which each content ratio is shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> – a 95 mass % general formula .

[Formula 5]

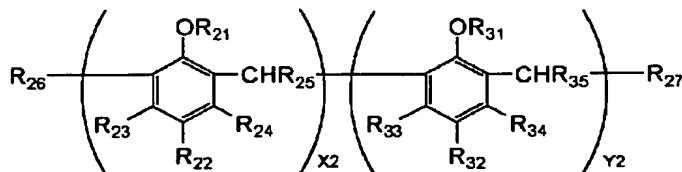
一般式< A >



$R_1 - R_{15}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X_1 and Y_1 are the integers of 0–8, and the sums of X_1 and Y_1 are 3–12.]

[Formula 6]

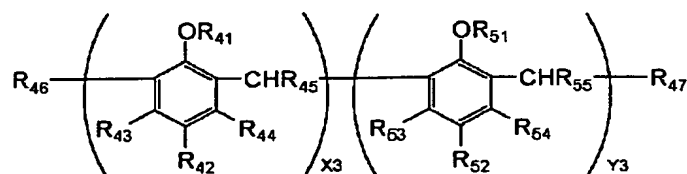
一般式< B >



$R_{21} - R_{35}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X_2 and Y_2 are the integers of 0–8, and the sums of X_2 and Y_2 are 3–12.]

[Formula 7]

一般式<C>



$\text{R}_{41} - \text{R}_{55}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X3 and Y3 are the integers of 0-2, and the sums of X3 and Y3 are 1-2.]

[Claim 61]In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The toner according to claim 60, wherein the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [circularity standard deviation] less than 0.040 in 0.920-0.995.

[Claim 62]The toner according to claim 61 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.950-0.995.

[Claim 63]The toner according to claim 61 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than [0.015 or more] 0.035 by 0.970-0.990.

[Claim 64]The toner according to any one of claims 60 to 63 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 65]In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R (micrometer) which fills a relation of $0.9 \leq R/D \leq 1.1$ are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of selected particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured, respectively and arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of r/R (3) Calculated may fill $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$, The toner according to any one of claims 60 to 64, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle-formed island shape substantially in binding resin.

[Claim 66]The toner according to claim 65, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle-formed island shape substantially in binding resin so that arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of said r/R may fill $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$.

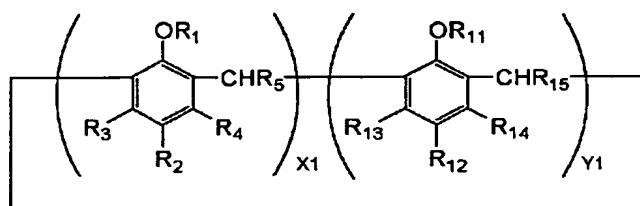
[Claim 67]The toner according to any one of claims 60 to 66, wherein ullage of a polymerization nature vinyl system monomer in a toner is 200 ppm or less.

[Claim 68]Image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least to image support by which charged electrifying process; (b) electrification was carried out by image exposure. An exposure process which forms an electrostatic latent image; When a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of toner support contacts the surface of this image support in (c) this electrostatic latent image, development of this electrostatic latent image is finished, A developing process which forms a toner image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Or it has cleaning process; which carries out cleaning removal of the toner which remains on this image support surface after transfer process; transferred to a transfer material without passing, and the (e) transfer process, In an image formation method which repeats a

process of the above (a) thru/or (e) using cleaned image support, this toner, At least, are a toner to contain binding resin, colorant, a wax component, and a phenol derivative condensate, and a phenol derivative condensate in this toner, By chain condensate shown by annular condensate shown with a following general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, are a mixture of a low-molecular-weight condensate shown, and each content ratio, An image formation method being zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C>.

[Formula 8]

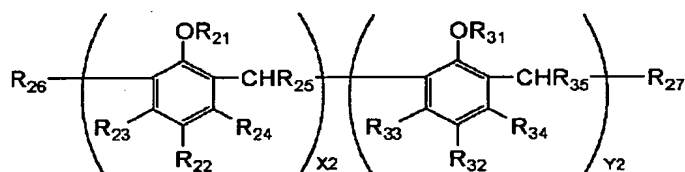
一般式<A>



$R_1 - R_{15}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X_1 and Y_1 are the integers of 0-8, and the sums of X_1 and Y_1 are 3-12.]

[Formula 9]

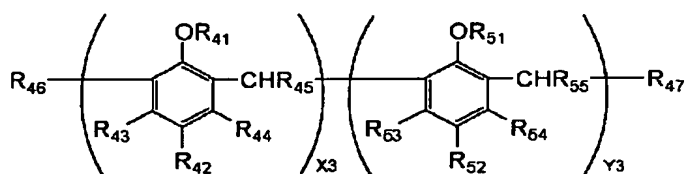
一般式



$R_{21} - R_{35}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X_2 and Y_2 are the integers of 0-8, and the sums of X_2 and Y_2 are 3-12.]

[Formula 10]

一般式<C>



$R_{41} - R_{55}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X_3 and Y_3 are the integers of 0-2, and the sums of X_3 and Y_3 are 1-2.]

[Claim 69]In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The image formation method according to claim 68, wherein the circle equivalent number pitch diameter D_1 (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [circularity standard deviation] less

than 0.040 in 0.920–0.995.

[Claim 70]The image formation method according to claim 69 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.950–0.995.

[Claim 71]The image formation method according to claim 69 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than [0.015 or more] 0.035 by 0.970–0.990.

[Claim 72]The image formation method according to any one of claims 68 to 71 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 73]In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D_4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R (micrometer) which fills a relation of $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$ are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of selected particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured, respectively and arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of r/R (3) Calculated may fill $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$, The image formation method according to any one of claims 68 to 72, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin.

[Claim 74]The image formation method according to claim 73, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin so that arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of said r/R may fill $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$.

[Claim 75]The image formation method according to any one of claims 68 to 74, wherein ullage of a polymerization nature vinyl system monomer in a toner is 200 ppm or less.

[Claim 76]The image formation method according to any one of claims 68 to 75, wherein this image support consists of a photo conductor for electro photography and this photo conductor surface has an angle of contact over water of 85 degrees or more.

[Claim 77]The image formation method according to claim 76, wherein a surface layer which distributed a compound granular material containing a fluorine atom in resin is formed in the surface of this photo conductor.

[Claim 78]The image formation method according to claim 77, wherein a compound granular material containing a fluorine atom has a fluoro–resin granular material.

[Claim 79]This developer has the toner support for carrying out carrying and feeding of the toner held by a development counter and this development counter for holding this toner, The image formation method according to any one of claims 68 to 78 when a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of this toner support contacts the surface of this image support, wherein development of this electrostatic latent image is finished.

[Claim 80]The image formation method according to claim 79, wherein a toner layer by which toner layer thickness was regulated is formed in the surface of this toner support by making a toner layer thickness regulating member contact a toner currently supported by this toner support in a developing process.

[Claim 81]The image formation method according to claim 79 or 80, wherein the move direction of the surface of toner support in a developing area is set up in the surface move direction and the direction of image support in a developing process.

[Claim 82]The image formation method according to claim 81, wherein movement speed of the surface

of toner support in a developing area is set to one the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of the surface of image support in a developing process.

[Claim 83]The image formation method according to any one of claims 79 to 82, wherein a toner held in this development counter is supplied to this toner support by toner supply member for supplying a toner to this toner support.

[Claim 84]The image formation method according to claim 83 which this toner supply member is a toner application roller which contacts the surface of toner support, and is characterized by setting the move direction of the surface of this toner application roller as the surface move direction and an opposite direction of this toner support.

[Claim 85]The image formation method according to claim 84, wherein developing bias voltage is impressed to this toner support at the time of development of this electrostatic latent image and spreading bias voltage is impressed to this toner application roller at the time of toner supply to this toner support.

[Claim 86]Spreading bias voltage impressed to this toner application roller, The image formation method according to claim 85 stripping off a toner which it is greatly set up in an absolute value rather than developing bias voltage impressed to this toner support, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 87]Bright section potential of an electrostatic latent image on this image support has 0–250V in an absolute value, Dark space potential has 300–1000V in an absolute value, and spreading bias voltage impressed to this toner application roller has 100–900V in an absolute value, In an absolute value, developing bias voltage impressed to this toner support has 100–900V, and them this spreading bias voltage, this developing bias voltage -- an absolute value -- 10–400V -- the image formation method according to claim 85 stripping off a toner which it is set up greatly, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 88]This developer has the developer support for carrying out carrying and feeding of the binary system developer held by a development counter and this development counter for holding a binary system developer which has this toner and a career, The image formation method according to any one of claims 68 to 80 when a magnetic brush of a binary system developer currently supported by the surface of this developer support contacts the surface of this image support, wherein development of this electrostatic latent image is finished by a toner of this binary system developer.

[Claim 89]The image formation method according to claim 88, wherein developing bias voltage is impressed to this developer support at the time of development of this electrostatic latent image.

[Claim 90]The image formation method according to any one of claims 68 to 89 transferring this toner image currently formed in this image support by making a transfer member to which voltage was impressed from the exterior contact this image support via this transfer material in a transfer process to this transfer material.

[Claim 91]The image formation method according to any one of claims 68 to 90 fixing this recording material to this toner image that a toner image currently formed in the surface of this image support was transferred by recording material in this transfer process, using a recording material as this transfer material, and was transferred by this recording material.

[Claim 92]In this transfer process, 1st transfer that transfers this toner image currently formed in this image support to this intermediate transfer body is performed, using an intermediate transfer body as this transfer material, The image formation method according to any one of claims 68 to 90 fixing this recording material to this toner image that 2nd transfer that transfers this toner image transferred by this intermediate transfer body to a recording material was performed, and was transferred by this recording material.

[Claim 93]The image formation method according to any one of claims 68 to 92, wherein electrification of this image support is performed by making charge members to which voltage was impressed from the exterior contact this image support in an electrifying process.

[Claim 94]The image formation method according to any one of claims 68 to 93, wherein electrification of this image support is performed by making charge members to which voltage was impressed from the exterior contact this image support in an electrifying process.

[Claim 95]The image formation method according to claim 94, wherein direct current voltage is impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

[Claim 96]The image formation method according to claim 94, wherein direct current voltage and firing potential twice [less than] the volts alternating current of in this direct-current-voltage impression are impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

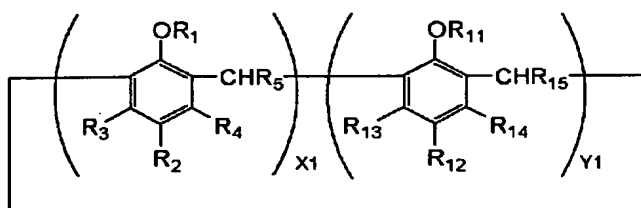
[Claim 97]A toner characterized by the following.

Negatives are developed with a toner with which a developer has an exposure process;(c) this electrostatic latent image which forms an electrostatic latent image in image support by which electrifying process; (b) electrification charged in image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least was carried out by image exposure, A developing process which forms a toner image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Are a toner used for an image formation method using a development and cleaning system which this developer serves as recovery of a toner which has transfer process; transferred to a transfer material without passing, and remains on this image support surface after a transfer process in a developing process, and performs it, and at least this toner Or binding resin, Colorant, a wax component, and a phenol derivative condensate.

A phenol derivative condensate in this toner is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown with a following general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, Zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by a chain condensate:5 – 95 mass % general formula <C> in which each content ratio is shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> – a 95 mass % general formula .

[Formula 11]

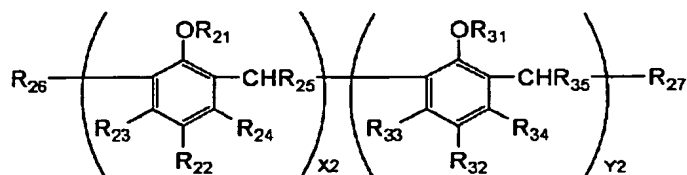
一般式<A>



R₁ – R₁₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a 2 fatty-tuna group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X1 and Y1 are the integers of 0–8, and the sums of X1 and Y1 are 3–12.]

[Formula 12]

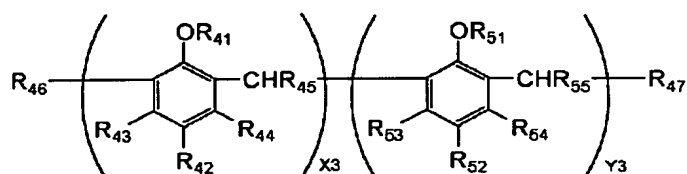
一般式



$R_{21} - R_{35}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X2 and Y2 are the integers of 0–8, and the sums of X2 and Y2 are 3–12.]

[Formula 13]

一般式<C>



$R_{41} - R_{55}$ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X3 and Y3 are the integers of 0–2, and the sums of X3 and Y3 are 1–2.]

[Claim 98]In a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, The toner according to claim 97, wherein the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this toner is 2–10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [circularity standard deviation] less than 0.040 in 0.920–0.995.

[Claim 99]The toner according to claim 98 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.950–0.995.

[Claim 100]The toner according to claim 98 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than [0.015 or more] 0.035 by 0.970–0.990.

[Claim 101]The toner according to any one of claims 97 to 100 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 102]In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R (micrometer) which fills a relation of $0.9 \leq R/D \leq 1.1$ are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of selected particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured, respectively and arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of r/R (3) Calculated may fill $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$, The toner according to any one of claims 97 to 101, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin.

[Claim 103]The toner according to claim 102, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin so that arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of said r/R may fill $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$.

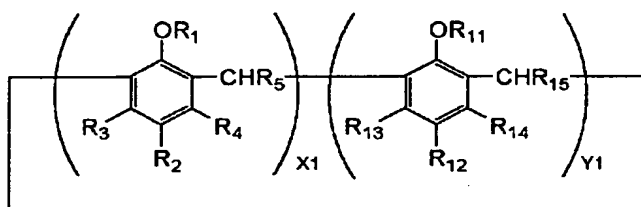
[Claim 104]The toner according to any one of claims 97 to 103, wherein ullage of a polymerization nature vinyl system monomer in a toner is 200 ppm or less.

[Claim 105]Negatives are developed with a toner with which a developer has an exposure process;(c) this electrostatic latent image which forms an electrostatic latent image in image support by which electrifying process; (b) electrification charged in image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least was carried out by image exposure, A developing process which forms a toner

image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Or in an image formation method using a development and cleaning system which this developer serves as recovery of a toner which has transfer process; transferred to a transfer material without passing, and remains on this image support surface after a transfer process in a developing process, and performs it, These toners are binding resin, colorant, a wax component, and a toner containing a phenol derivative condensate at least, A phenol derivative condensate in this toner is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown with a following general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, An image formation method, wherein each content ratio is zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C>.

[Formula 14]

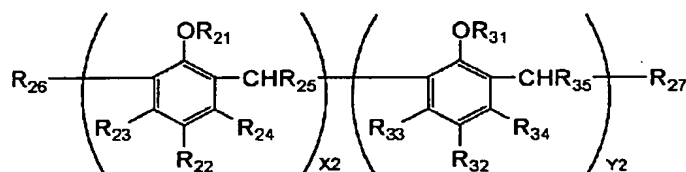
一般式<A>



R₁ - R₁₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a 2 fatty-tuna group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X1 and Y1 are the integers of 0-8, and the sums of X1 and Y1 are 3-12.]

[Formula 15]

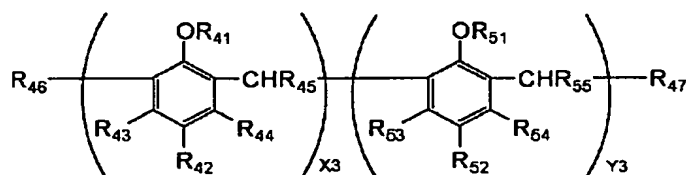
一般式



R₂₁ - R₃₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X2 and Y2 are the integers of 0-8, and the sums of X2 and Y2 are 3-12.]

[Formula 16]

一般式<C>



R₄₁ - R₅₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X3 and Y3 are the integers of 0-2, and the sums of X3 and Y3 are 1-2.]

[Claim 106]In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner

measured with a flow type particle image measuring apparatus, The image formation method according to claim 105, wherein the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this toner is 2–10 micrometers and the degree of mean circle form of this toner is [circularity standard deviation] less than 0.040 in 0.920–0.995.

[Claim 107]The image formation method according to claim 106 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than 0.035 by 0.950–0.995.

[Claim 108]The image formation method according to claim 106 with which the degree of mean circle form of this toner is characterized by circularity standard deviation being less than [0.015 or more] 0.035 by 0.970–0.990.

[Claim 109]The image formation method according to any one of claims 105 to 108 with which this toner is characterized by less than 0.950 circularity particle toner being several 15 percent or less in a projected area diameter–circularity scatter diagram of a number standard of a toner measured with said flow type particle image measuring apparatus.

[Claim 110]In fault plane observation of particle toner using a transmission electron microscope (TEM) of this toner, (1) As opposed to the circle equivalent weight mean diameter D4 (micrometer) of a weight reference of a toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, 20 fault planes of particle toner which presents the major axis R (micrometer) which fills a relation of $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$ are selected, (2) Inside of phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of selected particle toner, So that the major axis r of the largest thing may be measured, respectively and arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of r/R (3) Calculated may fill $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$, The image formation method according to any one of claims 105 to 109, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin.

[Claim 111]The image formation method according to claim 110, wherein this wax component is distributed by spherical and/or spindle–formed island shape substantially in binding resin so that arithmetic mean $(r/R)_{st}$ of said r/R may fill $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$.

[Claim 112]The image formation method according to any one of claims 105 to 111, wherein ullage of a polymerization nature vinyl system monomer in a toner is 200 ppm or less.

[Claim 113]The image formation method according to any one of claims 105 to 112, wherein this image support consists of a photo conductor for electro photography and this photo conductor surface has an angle of contact over water of 85 degrees or more.

[Claim 114]The image formation method according to claim 113, wherein a surface layer which distributed a compound granular material containing a fluorine atom in resin is formed in the surface of this photo conductor.

[Claim 115]The image formation method according to claim 114, wherein a compound granular material containing a fluorine atom has a fluoro–resin granular material.

[Claim 116]This developer has the toner support for carrying out carrying and feeding of the toner held by a development counter and this development counter for holding this toner, The image formation method according to any one of claims 105 to 115 when a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of this toner support contacts the surface of this image support, wherein development of this electrostatic latent image is finished.

[Claim 117]The image formation method according to claim 116, wherein a toner layer by which toner layer thickness was regulated is formed in the surface of this toner support by making a toner layer thickness regulating member contact a toner currently supported by this toner support in a developing process.

[Claim 118]The image formation method according to claim 116 or 117, wherein the move direction of

the surface of toner support in a developing area is set up in the surface move direction and the direction of image support in a developing process.

[Claim 119]The image formation method according to claim 118, wherein movement speed of the surface of toner support in a developing area is set to one the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of the surface of image support in a developing process.

[Claim 120]The image formation method according to any one of claims 116 to 119, wherein a toner held in this development counter is supplied to this toner support by toner supply member for supplying a toner to this toner support.

[Claim 121]The image formation method according to claim 120 which this toner supply member is a toner application roller which contacts the surface of toner support, and is characterized by setting the move direction of the surface of this toner application roller as the surface move direction and an opposite direction of this toner support.

[Claim 122]The image formation method according to claim 121, wherein developing bias voltage is impressed to this toner support at the time of development of this electrostatic latent image and spreading bias voltage is impressed to this toner application roller at the time of toner supply to this toner support.

[Claim 123]Spreading bias voltage impressed to this toner application roller, The image formation method according to claim 122 stripping off a toner which it is greatly set up in an absolute value rather than developing bias voltage impressed to this toner support, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 124]Bright section potential of an electrostatic latent image on this image support has 0–250V in an absolute value, Dark space potential has 300–1000V in an absolute value, and spreading bias voltage impressed to this toner application roller has 100–900V in an absolute value, In an absolute value, developing bias voltage impressed to this toner support has 100–900V, and them this spreading bias voltage, this developing bias voltage — an absolute value — 10–400V — the image formation method according to claim 122 stripping off a toner which it is set up greatly, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 125]This developer has the developer support for carrying out carrying and feeding of the binary system developer held by a development counter and this development counter for holding a binary system developer which has this toner and a career, The image formation method according to any one of claims 105 to 117 when a magnetic brush of a binary system developer currently supported by the surface of this developer support contacts the surface of this image support, wherein development of this electrostatic latent image is finished by a toner of this binary system developer.

[Claim 126]The image formation method according to claim 125, wherein developing bias voltage is impressed to this developer support at the time of development of this electrostatic latent image.

[Claim 127]The image formation method according to any one of claims 105 to 126 transferring this toner image currently formed in this image support by making a transfer member to which voltage was impressed from the exterior contact this image support via this transfer material in a transfer process to this transfer material.

[Claim 128]The image formation method according to any one of claims 105 to 127 fixing this recording material to this toner image that a toner image currently formed in the surface of this image support was transferred by recording material in this transfer process, using a recording material as this transfer material, and was transferred by this recording material.

[Claim 129]In this transfer process, 1st transfer that transfers this toner image currently formed in this image support to this intermediate transfer body is performed, using an intermediate transfer body as this transfer material, The image formation method according to any one of claims 105 to 127 fixing

this recording material to this toner image that 2nd transfer that transfers this toner image transferred by this intermediate transfer body to a recording material was performed, and was transferred by this recording material.

[Claim 130]The image formation method according to any one of claims 105 to 129, wherein electrification of this image support is performed by making charge members to which voltage was impressed from the exterior contact this image support in an electrifying process.

[Claim 131]The image formation method according to claim 130, wherein direct current voltage is impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

[Claim 132]The image formation method according to claim 130, wherein direct current voltage and firing potential twice [less than] the volts alternating current of in this direct-current-voltage impression are impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

[Claim 133]A transfer section in this transfer process, a charging part in this electrifying process, and a developing section in this developing process, In accordance with the move direction of this image support, it is arranged in order of this transfer section, this charging part, and this developing section, and between this transfer section and this charging part and between this charging part and this developing section, The image formation method according to any one of claims 105 to 132 not having a cleaning member for collecting toners with which all remain on this image support surface in contact with this image support surface.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method and image formation method of a toner and a toner which are used for a xerography, an electrostatic recording method, a toner jet process, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]It is known for many methods as conventionally indicated as a xerography to a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. Generally use a photo conductor and an electrostatic charge image is formed on a photo conductor by various means, Subsequently, after developing this electrostatic charge image using a toner and transferring a toner image to the transfer material like paper using a direct or indirect means if needed, it is established with heating, a pressure, heat pressing, or solvent vapor, and a copy or a print is obtained. And the toner which transferred and remained on the photo conductor is cleaned by various methods, and an above-mentioned process is repeated.

[0003]In order not to make a toner adhere to the fixing roller surface conventionally, a roller surface is formed with the materials (silicone rubber, fluorine system resin, etc.) which were excellent in the mold-release characteristic to the toner, In order to prevent the prevention from offset, and fatigue of a roller surface on the surface furthermore, covering a roller surface with the thin film of the high fluid of the mold-release characteristic like silicone oil and fluorine oil is performed. However, in that offset of a toner is prevented, although this method is very effective, Since the device for supplying the fluid for offset prevention is required, the evil in which this oil application causes exfoliation between the layers which constitute the fixing roller, and promotes short-life-ization of a fixing roller as a result hangs around not to mention having problems, like an anchorage device becomes complicated.

[0004]Then, the method of adding low molecular weight polyethylene and the release agent like low molecular weight polypropylene in particle toner is proposed from the idea of supplying an offset preventing liquid object out of particle toner instead at the time of heating without using the feed unit of silicone oil, etc.

[0005]Making a wax contain as a release agent in particle toner is known. For example, it is indicated by JP,52-3304,B, JP,52-3305,B, and JP,57-52574,A.

[0006]JP,3-50559,A, JP,2-79860,A, JP,1-109359,A, JP,62-14166,A, JP,61-273554,A, Making JP,61-94062,A, JP,61-138259,A, JP,60-252361,A, JP,60-252360,A, and JP,60-217366,A contain a wax in particle toner is indicated.

[0007]The wax is used for improvement in the offset-proof nature at the time of the low temperature fixation of a toner, and elevated-temperature fixing, and the improvement in fixability at the time of low temperature fixation. On the other hand, reduce the blocking resistance of a toner or the development nature of a toner falls according to temperature up inside the plane, and when a toner is neglected for a long period of time, a wax carries out migration to a toner particle surface, and development nature falls.

[0008]The toner generated with the suspension polymerization method to the above-mentioned technical problem is proposed (JP,36-10231,B). in this suspension polymerization method -- a polymerization nature monomer and colorant (accepting necessity further -- a polymerization initiator.) After making a cross linking agent, a charge controlling agent, and other additive agents dissolve or distribute uniformly and considering it as a monomer composition, distribute this monomer composition using an agitator suitable in the continuous phase (for example, aqueous phase) containing dispersion stabilizer, a polymerization reaction is made to perform simultaneously, and the particle toner which has desired particle diameter is obtained. In [according to JP,5-341573,A furthermore] the drainage system carrier fluid inside of the body, If a polar ingredient is added in a monomer composition, the ingredient which has a polar group contained in a monomer composition will exist in the layer part which is an interface with the aqueous phase easily, and the ingredient of non-polarity will become difficult to exist in a layer part, therefore particle toner will become possible [taking a core/shell structure].

[0009]The toner generated by the suspension polymerization method by intension-ization of the wax into particle toner. It becomes possible to prevent high temperature offset, without becoming possible to be compatible in the opposite performance of blocking resistance and high-temperature-offset-proof nature, and applying the release agent like oil to a fixing roller.

[0010]However, it looks forward to the toner which was excellent rather than a user's expectation for a miniaturization, a light weight, high quality, high-reliability, etc. was higher than that of an image forming device and were able to respond to it in recent years.

[0011]The copying machine or printer for forming a full color image is used increasingly. Generally a full color image is uniformly charged with a primary charging machine in a photo conductor, The laser beam modulated by the magenta image signal of the manuscript performs image exposure, an electrostatic charge image is formed in a photo conductor, this electrostatic charge image is developed with the magenta development counter which holds magenta toner, and a magenta toner picture is formed. Next, the magenta toner picture on a photo conductor is transferred via direct or an intermediate transfer body with a transfer electrification machine to the conveyed transfer material.

[0012]The photo conductor after developing an electrostatic charge image is discharged by the electrifying device for electric discharge, After cleaning by a cleaning means, it is again charged with a primary charging machine, The cyanogen toner image to the transfer material which transferred formation and the aforementioned magenta toner picture of the cyanogen toner image similarly is transferred, negatives are further developed one by one with a yellow color and a black color, and the toner image of four colors is transferred to a transfer material. A full color image is formed by establishing the transfer material which has a toner image of these four colors in an operation of heat and a pressure by a fixing means.

[0013]Such an image forming device is not only called copying machine for paperwork for copying the mere original manuscript generally said, but began to be used in recent years in the field of the personal copy for the printers or individuals as an output of a computer.

[0014]Regular paper FAKKUSUHE is also being applied besides the field with which such a device is represented by the laser beam printer.

[0015]Therefore, a miniaturization, a weight saving, improvement in the speed, high-definition-izing, and high-reliability have been investigated severely. Furthermore, machinery comprises a simple element increasingly in respect of versatility. The performance required of a toner becomes an altitude more, and the image formation which was excellent if improved efficiency of the toner could not be attained is stopping as a result, realizing. In connection with the needs of various copies, the demand over color copying is also increasing rapidly in recent years. In order to copy an original-colors picture more faithfully, much more high definition, high resolution, etc. are desired. When the toner used for a color image formation method impresses heat, it needs to carry out mixed colors than these viewpoints.

[0016]Since magenta toner, a cyanogen toner, yellow toner, black toner, and the toner layer of two or more layers are formed on a transfer material in the case of the anchorage device in a

color image forming device, it is in the tendency which offset tends to generate from increase of toner layer thickness.

[0017]In order not to make a toner adhere to the fixing roller surface, a roller surface is formed with the materials (silicone rubber, fluorine system resin, etc.) which were excellent in the mold-release characteristic to the toner, In order to prevent the prevention from offset, and fatigue of a roller surface on the surface furthermore, covering a roller surface with the thin film of the high fluid of the mold-release characteristic like silicone oil and fluorine oil is performed. However, this method has problems, like in that offset of a toner is prevented, although it is very effective, since the device for supplying the fluid for offset prevention is required, an anchorage device becomes complicated. Generally as a transfer material with which it is fixed to a toner image, various papers, coating paper, a plastic film, etc. are used. The necessity for a transparency film (OHP film picture) of using an over head projector as an object for presentations especially is increasing. Since oil absorptance is low in especially an OHP film unlike paper, oil exists in the OHP film surface after fixing so much. Silicone oil evaporates with heat, pollutes the inside of an image forming device, or also has a problem of processing of recovery oil. The method of adding low molecular weight polyethylene and the release agent like low molecular weight polypropylene in particle toner is proposed from the idea of supplying an offset preventing liquid object out of particle toner instead at the time of heat pressing fixing without using the feed unit of silicone oil. If such [so much] a release agent is added in order to take out sufficient effect, it will be easy to pollute the surface of the toner support like filming to a photo conductor, a career, or a developing sleeve, and a picture will deteriorate easily. Adding a small amount of release agents in particle toner to such an extent that image deterioration is not generated now, rolling round the toner which supplied some mold-release characteristic oil to the fixing roller, and offset it, and cleaning using the device or cleaning pad using the member like a web of a formula is performed.

[0018]However, when a demand of the latest miniaturization, a weight saving, and high-reliability is taken into consideration, it is preferred to remove even these auxiliary devices also in a full color image forming device, and it looks forward to the toner which can respond to it.

[0019]In order to improve the mixed-colors nature of a toner or to consider it as the toner which was excellent in low temperature fixability, it is preferred that binding resin of a toner fuses in an instant at the time of fixing. However, the binding resin which has such the characteristic by one side will be a thing inferior to high-temperature-offset-proof nature, blocking resistance, and endurance.

[0020]The toner which uses a cross linking agent in a JP,5-158279,A gazette and a JP,6-236066,A gazette for these solutions is proposed. In the JP,7-23966,B gazette and the JP,7-23967,B gazette, the toner which was excellent in the dispersibility of a magnetic body using the cross linking agent is proposed.

[0021]Although these toners are fixable outstanding toners, neither can say them with having satisfied the above-mentioned technical problem enough.

[0022]In order to correspond to the miniaturization of the device of these days, and improvement in the speed and a network of printing speed, it is an effective method to carry out that it is easy to simplify a fixing assembly by extending the offset region-proof of a toner to the low temperature side, or to low-temperature-ize fixing temperature of a toner and to accelerate a fixing process more.

[0023]Therefore, in JP,9-265209,A, To vinyl system polymer 100 mass part used as the main ingredients, the low-molecular-weight vinyl system polymer component of weight-average-molecular-weight $3 \times 10^3 - 5 \times 10^4$, and the amount vinyl system polymer component of polymers of weight-average-molecular-weight $3 \times 10^5 - 5 \times 10^6$. It has proposed that a fixing temperature field can be extended with the toner produced by using as the main ingredients the resin composition for toners which 0.05 to antioxidant 1 mass part contains, cooling after carrying out melt kneading of this, and pulverizing. However, the fixing area has only shifted to the low

temperature side by this method, and the offset by the side of an elevated temperature has a high possibility of getting worse.

[0024]In JP,8-262795,A on the other hand, In the molecular weight distribution measured by gel permeation chromatography, The amount styrene acrylic resin of polymers which has molecular weight peaks to a with a molecular weights of 500,000 or more field, Although the toner which consists of the styrene acrylic resin which has molecular weight peaks to the field of the molecular weights 50,000-500,000, styrene acrylic resin which has the structure of cross linkage, and polyester resin binder resin which has molecular weight peaks to a with a molecular weight of 50,000 or less field is proposed, The action to high-speed fixing is still insufficient.

[0025]As mentioned above, in spite of desiring a toner which is excellent in offset-proof nature with a large fixing temperature field in the fixing process, the actual condition is that there is that [no] to which those points are fully satisfied.

[0026]On the other hand, in JP,5-271312,A, the statement about the polymer particle obtained by the seed polymerization which specified the agitating speed and the amount of monomers added later, and its manufacturing method is made. However, in the contents described, although a certain amount of [electrostatic property / as a toner] effect is acquired, it does not contribute to endurance or fixable improvement at all, and an effect is not accepted about the contamination to an image forming device, either.

[0027]In JP,10-177228,A, although the toner with low fixing temperature specified by the ratio of volume average particle diameter and number average particle diameters and the thickness of a shell part is proposed, it is difficult to low-temperature-ize fixing temperature only by this regulation, and to maintain high definition.

[0028]By the way, in JP,2-201378,A, JP,3-237467,A, the No. 237468 gazette, and JP,7-64336,A, using phenol, such as a calyx allene derivative, and the condensate of formaldehyde as a charge controlling agent is proposed. However, about matching with electric charge grant capability or an image forming device, it was not enough. It was not considered to the manufacturing method of the toner using the polymerizing method, but much more improvement was desired.

[0029]Some methods are proposed in order to raise the dispersibility of binding resin and colorant, and an adhesive property until now. In JP,54-84731,A, a magnetic body is processed by the Silang system coupling agent, A way the method of using processes and uses a magnetic body for JP,55-26519,A and a 55-28019 gazette by a titanium system coupling agent, The method of covering a magnetic body qualitatively [suitable] of a coating in JP,54-122129,A, a 54-130130 gazette, a 55-6344 gazette, and a 55-11218 gazette, and using it for them, etc. are indicated. To JP,6-95223,B, the polymerization toner in which the polymerization toner obtained using the magnetic body processed with the compound containing an isocyanate group is obtained by JP,7-27273,B using the magnetic body processed with the epoxy compound is indicated.

[0030]However, although the magnetic toner in which the grade dispersibility which is these methods was improved is obtained, the thing that it is satisfied with all the points enough is not obtained.

[0031]By the registration patent No. 2802543, in order to raise the black degree of iron oxide system paints, the hematite particle which uses as the main ingredients the iron in which Mn is dissolving is indicated. However, even if it uses this hematite particle as colorant for toners as it is, the familiarity by binding resin is not enough, and there is room of improvement in dispersibility and adhesion too.

[0032]Surface area is large, and, in the case of carbon black with the condensed higher order structure, uniform processing is much more difficult, and when using for a toner too, there is much room of improvement.

[0033]thus -- in the prolonged use especially under highly humid, adaptation in high-speed development, etc. -- yet -- performance -- the actual condition is that sufficient toner is not obtained.

[0034]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the toner with which it may be satisfied of the demand like ****.

[0035]The purpose of this invention is to provide the toner which was excellent in low temperature fixability and was excellent in high-temperature-offset-proof nature.

[0036]The purpose of this invention has the good electrification quantity of a toner, and there is in providing the toner which is excellent in development nature (a toner electrification amount, image concentration) or transfer nature at the time of several multi-sheet durability.

[0037]The purpose of this invention is to provide the toner which can provide the quality transparency picture excellent in the transparency of the fixed image of an OHP film.

[0038]The purpose of this invention gives a high definition picture with high resolution, and satisfies electrifying stability, It is in providing a method for a fixing temperature field to manufacture efficiently the toner highly matched with an image formation method that it is large and there is very little contamination of an image forming device, and this toner, and the image formation method using this toner.

[0039]The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the toner excellent in the endurance and development nature which contamination of the surface of toner support, such as weld with a photo conductor member, a career, and a sleeve, does not generate easily under an elevated temperature, and this toner, without spoiling low temperature fixability.

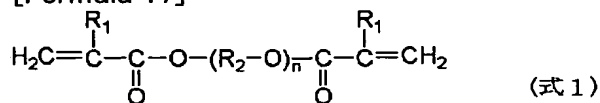
[0040]When the purpose of this invention forms an electrostatic latent image on a photo conductor, and the surface of a photo conductor and the toner layer on toner support contact on the occasion of the developing process of this electrostatic latent image and the surface of a photo conductor and the surface of toner support move mutually, It is in the toner used for the image formation method which is stabilized and realizes a quality picture over a long period of time, and providing the method of image formation in the image formation method using the one-ingredient contact development method with which the development of an electrostatic latent image is finished.

[0041]

[Means for Solving the Problem]This invention is a toner produced by polymerizing a polymerization nature monomer composition which consists of a cross linking agent shown at least with a polymerization nature monomer, colorant, polar resin, an ester system wax, and a following formula, A melt-index (MI) value in 135 ** and 68.6N of this toner (7 kg of load) is related with a toner being 10 - 100g / 10min (this invention 1).

[0042]

[Formula 17]



Among [type, R₁ shows an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-3, R₂ shows a straight chain or a letter alkylene group of branching of the carbon numbers 2-6, and n shows 0-20.]

[0043]In a toner with which this invention consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, **. Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T₁), Glass transition temperature (T₂₄) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is 40<T₂₄<=70 (**).

$$5<T_1-T_{24}<75 (**)$$

$$100<T_1+T_{24}<180 (**)$$

$$15< t <= 60 \text{ (minute)}$$

**. The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among

ingredients which determine T_1 , **. In molecular weight distribution by gel permeation chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of a **. this toner, The circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this dry type toner is 2–10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is related with a toner by which it is characterized in what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920–0.995 (this invention 2).

[0044] This invention to at least one sort of binding resin, colorant, a wax component, and a fine grain containing at least one or more specific charge controlling agents. It is related with a manufacturing method of a toner making a surface layer form by adding and carrying out seed polymerization of the polymerization nature monomer composition which uses at least one or more polymerization nature monomers and polymerization initiators as an essential ingredient.

[0045] An electrifying process which this invention impresses voltage to charge members from the exterior at least, and is charged to electrostatic latent image support, A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic latent image support, and a developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support, In an image formation method which it has, a transfer process which transfers a toner image on electrostatic latent image support to a transfer material, and a fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material this toner, It is a dry type toner which consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, **. Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T_1), Glass transition temperature (T_{24}) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is $40 \leq T_{24} \leq 70$ (**).

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 \quad (**)$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 \quad (**)$$

$$15 \leq t \leq 60 \quad (\text{minute})$$

**. The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among ingredients which determine T_1 , **. In molecular weight distribution by gel permeation

chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of a **. this toner, The circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) of this dry type toner is 2–10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is related with an image formation method characterized by what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920–0.995.

[0046] An electrifying process which this invention impresses voltage to charge members from the exterior at least, and is charged to electrostatic latent image support, A latent image forming process which forms an electrostatic latent image in electrified electrostatic charge latent image support, A developing process which develops an electrostatic charge image with a toner and forms a toner image on electrostatic latent image support, In an image formation method which has the first transfer process that transfers a toner image on electrostatic latent image support to an intermediate transfer body, the 2nd transfer process that transfers a toner image on this intermediate transfer body to a transfer material, and a fixing process which carries out heat fixing of the toner image on a transfer material, This toner is a dry type toner which consists of at least one sort of binding resin, colorant, and a wax component, **. Glass transition temperature measured from a flowing-back start under chloroform flowing back with a differential scanning

calorimeter of extractives extracted from this toner between the time t (T_1), Glass transition temperature (T_{24}) measured with a differential scanning calorimeter of extractives extracted 24 hours after flowing back fills the following relations, and is $40 \leq T_{24} \leq 70$ (**).

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 (**)$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 (**)$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (minute)}$$

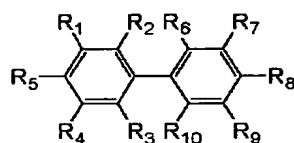
** . The main ingredients of a resinous principle are a polymer of a vinyl system monomer among ingredients which determine T_1 , **. In molecular weight distribution by gel permeation chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner, In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that polystyrene reduced molecular weight has a peak molecular weight in the range of $3 \times 10^3 - 5 \times 10^5$, and is measured with a flow type particle image measuring apparatus of this toner, The circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of this dry type toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner is related with an image formation method characterized by what circularity standard deviation is less than 0.040 in 0.920-0.995.

[0047]As for this invention, in a toner which consists of binding resin, colorant, and a release agent at least, at least some binding resin has the structure of cross linkage by a cross linking agent, and this cross linking agent is a following general formula [a].

[0048]

[Formula 18]

一般式 [a]



(Among R_1 in a formula - R_5 , at least one of at least one, $R_6 - R_{10}$ is a substituent which has a vinyl group, and) Independently others, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, $C_1 -$ the saturation / unsaturation alkyl group of C_{20} , An alkoxy group, an aromatic hydrocarbon group, hydroxyl, a carboxyl group, It is chosen from a group who consists of the 1-3rd class amino group, a nitro group, a sulfone group, a sulfo amide group, a cyano group, alkyl carboxylate, and an acyl group. It is related with a toner which is a biphenyl compound expressed (this invention 3).

[0049]In a toner with which this invention has particle toner which contains binding resin and colorant at least, A multiple oxide in which the surface is processed by organic compound at least as this colorant is used, This multiple oxide contains Fe and Mn at least, and content of Mn in this multiple oxide is related with a toner characterized by being 2-55atom% to a total Fe amount in this multiple oxide (this invention 4).

[0050]This invention, Image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least to image support by which charged electrifying process; (b) electrification was carried out by image exposure. An exposure process which forms an electrostatic latent image; When a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of toner support contacts the surface of this image support in (c) this electrostatic latent image, development of this electrostatic latent image is finished, A developing process which forms a toner image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Or it has cleaning process; which carries out cleaning removal of the toner which remains on this image support surface after transfer process; transferred to a transfer material without passing, and the (e) transfer process, Are a toner used for an image formation method which repeats a process of the above (a) thru/or (e) using cleaned image support, and this toner, Binding resin, colorant, a wax component, and a phenol derivative condensate are contained at least, By chain condensate

shown by annular condensate shown by the below-mentioned general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, a phenol derivative condensate in this toner is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown, and each content ratio, It is related with a toner being zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C> (this invention 5).

[0051] This invention is developed with a toner with which a developer has an exposure process; (c) this electrostatic latent image which forms an electrostatic latent image in image support by which electrifying process; (b) electrification charged in image support for supporting the (a) electrostatic latent image at least was carried out by image exposure, A developing process which forms a toner image; a toner image formed in the surface of (d) this image support via an intermediate transfer body, Are a toner used for an image formation method using a development and cleaning system which this developer serves as recovery of a toner which has transfer process; transferred to a transfer material without passing, and remains on this image support surface after a transfer process in a developing process, and performs it, and at least this toner Or binding resin, Contain colorant, a wax component, and a phenol derivative condensate, and a phenol derivative condensate in this toner, It is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown by the below-mentioned general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, Each content ratio is related with a toner being zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C> (this invention 6).

[0052]

[Embodiment of the Invention] The binding resin obtained in this invention 1 using the cross linking agent which has structure (formula 1), That a soft bridge construction ingredient is obtained as compared with the cross linking agent like the divinylbenzene generally used because the distance during bridge construction becomes long, and when MI values of a toner are 10-100g / 10min, low temperature fixability is excellent.

[0053] Since it has ester and an ether part in a cross linking agent chain, the ester system wax contained in binding resin is synergistically considered that low temperature fixability is excellent in becoming easy to come out by a little heat and pressures in a toner surface at the time of fixing.

[0054] Since it has a soft bridge construction ingredient and the wax is contained, it excels also in offset-proof nature, and it is possible to apply heat and a pressure sufficient by a means, such as to reduce the speed at the time of fixing, the mixed-colors nature of a toner is good and what the OHP sheet also excelled in transparency is obtained. It becomes the toner which was excellent in blocking resistance and endurance, without spoiling low temperature fixability, since it has a soft bridge construction ingredient.

[0055] When MI value is less than 10g / 10min, it will be easy to pollute charge members and a photo conductor, and endurance will be inferior. On the contrary, when 100g / 10min is exceeded, low temperature fixability and the transparency of an OHP sheet will be inferior.

[0056] It is preferred that the main peak molecular weights M_p are 5000-50000, and the weight average molecular weight M_w is 50000-1 million as molecular weight distribution of the THF soluble component of this toner.

[0057] When the main peak molecular weight M_p is less than 5000, or when the weight average molecular weight M_w is less than 50000, When endurance is spoiled, and the main peak molecular weight M_p exceeds 50000 conversely or the weight average molecular weight M_w exceeds 1 million, low temperature fixability and the transparency of an OHP sheet are inferior, and it is not desirable.

[0058] It is preferred that it is a toner produced by polymerizing this monomer composition in a drainage system medium.

[0059] Since it has ester and an ether part in a cross linking agent chain as above-mentioned and

is easy to localize this near the toner surface at the time of a polymerization, it is because a bridge is positively constructed over the neighborhood of a surface and it excels in stress-proof nature.

[0060]In the projected area diameter-circularity scatter diagram of the number standard of the toner measured with a flow type particle image measuring apparatus, it is preferred that the degrees of mean circle form are 0.95–1.00. Development nature and transfer nature of this also improve while the intensity of a toner surface is equalized and stress-proof nature is excellent.

[0061]This polar resin is polyester resin and it is preferred that acid values are 1–35 (mgKOH/g). Since it is a toner produced by polymerizing in a drainage system medium, it is easy to localize polar resin to a toner surface. When acid values are 1–35 (mgKOH/g), the balance of the polar resin near the toner surface and the abundance ratio of this cross linking agent is maintained, and it is thought that the surface intensity of the grade which does not spoil low temperature fixability is obtained.

[0062]If the rate of this surface amount of cross linking agents increases, a surface becomes hard too much and acid value exceeds 35 (mgKOH/g) conversely when acid value is less than 1 (mgKOH/g), the rate of this surface amount of cross linking agents will decrease, and surface intensity will become insufficient.

[0063]It has ester and an ether part in a cross linking agent chain, and if a toner surface is polyester resin, an ester system wax will be synergistically considered that low temperature fixability is excellent in becoming easy to come out by a little heat and pressures in a toner surface at the time of fixing.

[0064]As for the addition of this cross linking agent, it is preferred that it is 0.01 to 5 mass part to polymerization nature monomer 100 mass part. When endurance is spoiled when less than 0.01 mass parts, and five mass parts are exceeded conversely, low temperature fixability and the transparency of an OHP sheet are inferior, and it is not desirable.

[0065]It is preferred that this drainage system medium is adjusted to 8.5 from pH 4.5. When pH is lower than 4.5 and higher than 8.5, a toner surface ingredient will tend to cause hydrolysis etc. and development nature will be inferior as the evil.

[0066]As an example of the cross linking agent used for this invention 1, Ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, triethylene glycol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, etc. are mentioned. These cross linking agents and other cross linking agents may be used together.

[0067]As polar resin used for this invention 1, styrene, the copolymer of acrylic acid (meta), a maleic acid copolymer and saturated polyester resin, and an epoxy resin are used preferably. Especially polyester resin is preferred also in these polar resin. It becomes possible to obtain the toner which has the core/shell structure which made the wax intension-ize. This is because a polar low wax is stuffed into the inside of a toner compared with polar resin for the toner manufactured in a drainage system medium.

[0068]the chloroform in which the ingredient extracted from a toner in [in chloroform / of flowing back / initial] 15 to 60 minutes exists near the toner surface in this invention 2 — the chloroform in which it is a meltable binding resin ingredient, and the ingredient similarly extracted in flowing-back 24 hours exists in a toner — it is the meltable whole binding resin ingredient. The relation between the former glass transition temperature (T_1) and the latter glass transition temperature (T_{24}) of the toner of this invention 2 is $40 \leq T_{24} \leq 70$ (**).

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 \quad (**)$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 \quad (**)$$

It is satisfied.

[0069]If the electrostatic property of a toner is not stabilized as the reason as T_{24} is less than 40

**, and the endurance of a toner becomes insufficient and it exceeds 70 **, the fixing temperature of a toner will become high and the fixability in pasteboard will get worse extremely. Since there is no difference in the thermal stability of the ingredient near the surface, and an internal ingredient even if it covers an inside with a surface layer as it is 5 more ($T_1 - T_{24}$) ** or less, If T_{24} is more highly set up in order for the blocking resistance of a toner to get worse and to raise blocking resistance conversely, if T_{24} is made into lowness in order to make fixing temperature low, fixability will get worse conversely. On the other hand, if ($T_1 - T_{24}$) exceeds 75 **, even if it will make T_{24} low setting out, T_1 will become high, and fixability will get worse as a result.

[0070] Since a fixed quantity of relations of above fixability and blocking resistance were changed, the range of ($T_1 + T_{24}$) was set up in this invention. Namely, it becomes compatible with fixability and blocking resistance exceeding 100 ** at the time below 180 **.

[0071] The reason defined as the glass transition temperature of the extractives from which T_1 is extracted from this toner in this invention 2 at the arbitrary time for 15 to 60 minutes after a chloroform flowing-back start is as follows.

[0072] Although the speed from which binding resin near the surface of this toner is extracted under chloroform flowing back changes with the glass transition temperature of binding resin, or quantity of insoluble matter, When it samples by this invention persons' examination at the arbitrary time for 15 to 60 minutes after a flowing-back start, it is because the chloroform extractives near the surface of this toner are extracted. In more detail, since the neighborhood of the surface is extracted with sufficient reappearance with it being three to 20 mass % to the gross mass of this toner, the ingredient extracted from this toner at this time is preferred, and it is more preferred in it being five to 12 mass % to the gross mass of this toner. As extraction time at this time, 20 to 50 minutes is preferred and 25 to 45 minutes is more preferred.

[0073] It is because all extractives are extracted as a reason defined as a glass transition temperature measured on the other hand with the differential scanning calorimeter of the extractives from which T_{24} is extracted 24 hours after chloroform flowing back if it is particles usable as a toner after 24-hour flowing back.

[0074] As a concrete method, a Soxhlet extraction etc. are preferred.

[0075] In this invention 2, the main ingredients of a resinous principle must be a polymer of a vinyl system monomer among the ingredients which determine T_1 . In the toner obtained by the manufacturing method of this invention 2, in order to adjust physical properties, it is possible to also make polar resin, such as polyester resin, contain in binding resin, but. In the toner in which the surface layer was made to form by seed polymerization, In order to show that it has insufficient formation of a surface layer that ingredients other than the polymer of a vinyl system monomer, i.e., polar resin etc., contain as the main ingredients of the resinous principle extracted, In this invention 2, more than the main ingredients of a resinous principle, i.e., 50 mass %, must be a polymer of a vinyl system monomer among the ingredients which determine T_1 .

[0076] The quality of being a vinyl monomer and a quantitative analysis can be carried out by various methods.

[0077] The ingredient which determines T_1 For example, spectrum analyses, such as a nuclear magnetic resonance spectrum ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$), an infrared absorption spectrum (IR), a Raman spectrum, an ultraviolet absorption spectrum (UV), and a mass spectrum (MS), ultimate analysis, GPC, What is necessary is just to analyze by various methods, such as a chemical analysis of gas chromatography (GC), liquid chromatography (HPLC), and others.

[0078] (Deciding method of glass transition temperature) In this invention 2, measurement of the glass transition point of an aforementioned extracted part and binding resin, and a toner was performed according to the temperature setting pattern of ASTM (D3418-82) using DSC-7 (made by PerkinElmer, Inc.) by a part for 10 **/in temperature speed.

[0079] From the DSC curve at the time of the 2nd temperature up, T_g had and carried out the intersection in the contents and the standup curve of the ground line in front of an endothermic peak, and the ground line after an endothermic peak, and was taken as T_g .

[0080] In the molecular weight distribution by the gel permeation chromatography (GPC) which mentions the molecular weight of the THF extractives of the toner of this invention 2 later, polystyrene reduced molecular weight must have a peak molecular weight in the range of $2 \times 10^3 - 5 \times 10^5$. If a peak molecular weight is lower than 2×10^3 , an adverse effect may appear in an electrifying characteristic, and if higher than 5×10^5 , melt viscosity may become high too much and may produce a problem in fixability. It faces manufacturing the diene system resin used in this invention 2, and can be used if needed [, such as a catalyst for promoting the branching agent for a suitable molecular weight modifier, a molecular-weight-distribution regulator, and a viscoelasticity improvement and a reaction,].

[0081] The acid value of the ingredient as which the toner of this invention 2 determines T_1 (AV_1), Expression-of-relations $** AV_{24} - AV_1 ** \leq 5$ of the following [hydroxyl value / (OHV_{24}) / a hydroxyl value (OHV_1), the acid value (AV_{24}) of the extractives extracted 24 hours after flowing back, and] (mgKOH/(per 1g of extractives))

$** OHV_{24} - OHV_1 ** \leq 5$ (mgKOH/(per 1g of extractives))

All must be filled.

[0082] When the value of $** AV_{24} - AV_1 **$ exceeds 5, as the reason in $** (AV_{24} > AV_1, OHV_{24} > OHV_1)$, The polarity of the resin which exists in an inside is higher, formation of a surface layer is insufficient, and the blocking resistance of a toner gets worse.

$** (AV_{24} < AV_1, OHV_{24} < OHV_1)$ In a case. The polar high ingredient is extracted by chloroform by the extraction time of the ingredient which determines T_1 , many ingredients with a low degree of polymerization exist, and polarity turns into it high that the electrostatic property of a toner is insufficient. Things are mentioned. However, when using positively a carboxyl group content polymerization nature monomer and a hydroxyl group content polymerization nature monomer, it is not necessarily this limitation.

[0083] In the toner, in the direction with the portion which has the structure of cross linkage and has two dimensions or the three-dimensional structure, the toner became firm more rather than binding resin consisted only of what only polymerized in one dimension, and it became clear that the weld to a photo conductor member, a career, etc. decreased also under [, such as the bottom of an elevated temperature,] a harsh environment especially.

[0084] On the other hand, in the polymerization process toner containing especially a wax, polymerization time affects the mobility of a toner. Namely, intension-ization of a wax is not thoroughly performed like the above-mentioned at the time of a polymerization, The amount of waxes which exists in the surface increased, so that polymerization time serves as a big rule factor about the phenomenon in which especially a low melting point component spreads / adheres to a toner surface and the polymerization became a long time, and it became clear that the fall of the mobility of a toner and the increase in blocking are caused by this. Then, as how to solve an aforementioned problem simultaneously, this invention persons are following general formulas [a].

[0085]

[Formula 19]

一般式 [a]



(Among R_1 in a formula - R_5 , at least one of at least one, $R_6 - R_{10}$ is a substituent which has a vinyl group, and) Independently others, respectively A hydrogen atom, a halogen atom, $C_1 -$ the saturation / unsaturation alkyl group of C_{20} , An alkoxy group, aromatic hydrocarbon group hydroxyl **, a carboxyl group, The 1-3rd class amino group, a nitro group, a sulfone group, a sulfo amide group, a cyano group, It is chosen from the group who consists of alkyl carboxylate and an acyl group. It found out using for the binding resin which constitutes a toner [in / for the biphenyl compound expressed / this invention 3] as a cross linking agent which brings about the structure of cross linkage. That is, as compared with monocyclic aromatic cross linking agents, such as divinylbenzene conventionally used well in this cross linking agent, the speed which forms the structure of cross linkage with binding resin has the feature that it is notably large. Therefore, when this cross linking agent is used, it becomes possible to shorten the polymerization time in polymerization process toner, and diffusion/adhesion in the toner surface of a wax decrease remarkably by this, and the mobility of a toner and blocking resistance improve. Since formation of the structure of cross linkage is ensured, the structure of a toner becomes firm and weld with the photo conductor and career under an elevated temperature decreases especially.

[0086]As a result of this invention person's etc. inquiring wholeheartedly, Fe and Mn are contained at least, And a multiple oxide in which the surface is processed by organic compound had dispersibility to binding resin for toners, and a high adhesive property, therefore it became clear that the toner which uses this multiple oxide as colorant could solve various technical problems which were mentioned above. although the reason is unknown for the moment and originating in the ease of getting used of an organic compound and Mn atom on the surface of a multiple oxide which are processing agents differing from the ease of getting used with Fe atoms is also considered -- the actual condition -- it is not certain.

[0087]Here, it became clear [that a silicon content compound is preferred as an organic compound for surface treatments, and a silane coupling agent is also more preferred also in a silicon content compound]. Although it is known that dispersibility of colorant processed with a silicon content compound to inside of resin will improve to some extent, the compatibility of a silicon content compound and iron oxide is not so good, for example. Therefore, in order to distribute in a toner iron oxide which carried out the surface treatment with a silicon content compound, when a physical share is added, a silicon content compound separates from the iron oxide surface, and it seems that a surface treatment is not effective so much since familiarity by an iron oxide particle and binding resin falls as a result. On the other hand, a multiple oxide which Mn contained in a toner concerning this invention 4 is used as colorant. It is comparatively easy to oxidize, it carries out that combination of a silicon portion cleaves easily as a result of oxidation reaction, and a silicon compound is *****. Also in this invention 4, when processing the surface of a multiple oxide which Mn contained with a silicon content compound, a connecting part of silicon may cleave oxidatively with a high Mn oxide of oxidizing power, and the multiple oxide surface and a strong combination may be generated.

[0088]Also in a silicon content compound, when especially a silane coupling agent is used, Since there are many functional groups which can be combined with an OH radical on the surface of a multiple oxide from the first, adhesion of a silicon content compound on the surface of a multiple oxide becomes firm, Since it is hard to separate under a physical share at the time of toner production from the colorant surface and familiarity by colorant and binding resin is maintained, that whose dispersibility of colorant improves as a result is conjectured.

[0089]As for content of Mn in a multiple oxide, it is preferred that it is 2-55atom% to a total Fe amount in this multiple oxide, and its 3-50 atom % is more preferred. When content of Mn is less than two atom % to a total Fe amount, it comes to be tinged with brown, so that a black degree of a multiple oxide serves as fall feeling, especially particle diameter of a multiple oxide becomes small. Although byway-ization of a color particle used is also considered to be indispensable art in the case of byway-izing of a toner aiming at high definition, even if dispersibility to inside of a

toner is good colorant, if like [a toner / only a small brown toner of tinting strength is obtained and twisted and], there is a problem.

[0090]In addition, when content of Mn is less than two atom % to a total Fe amount, When familiarity or adhesive properties of the multiple oxide surface and a processing agent run short and a physical share is made to distribute in binding resin, a processing agent separates from the multiple oxide surface, and the dispersibility improvement effect of colorant to inside of a toner is seldom no longer seen after all.

[0091]On the other hand, when content of Mn exceeds 55 atom % to a total Fe amount, resistance of a multiple oxide and control of magnetic properties become difficult. A fall of resistance is large especially, and if such a multiple oxide is used as a charge of toner material, since resistance as a toner also falls, and it sets lower highly humid, it cannot finish preventing a fall of electrification quantity and it leads to deterioration of image quality, it is not desirable.

[0092]as for a pitch diameter of a multiple oxide used for a toner of this invention 4, 0.01–0.13 micrometer is preferred, and it is the range of $6\text{--}80\text{--m}^2/\text{g}$ as nitrogen adsorption specific surface area (= BET specific surface area) -- it is desirable. More desirable pitch diameters and BET specific surface areas are 0.015–0.10 micrometer and $10\text{--}75\text{m}^2/\text{g}$.

[0093]Since a fall of a black degree becomes remarkable, and tinting strength becomes insufficient as colorant of a toner for black and white and also condensation of compound oxide particles becomes strong when a pitch diameter is less than 0.01 micrometer, it becomes the tendency for dispersibility to get worse. On the other hand, if a pitch diameter exceeds 0.13 micrometer, tinting strength comes to be insufficient like common colorant. In addition, when using it as colorant for small grain diameter toner especially, it becomes difficult to make each particle toner distribute compound oxide particles of the number probable.

[0094]When a BET specific surface area is less than $6\text{--m}^2/\text{g}$, since adhesion area with binding resin is small, when a toner is agitated, for example within a development counter, compound oxide particles separate and fall from a toner easily. In addition, when manufacturing a toner by the polymerizing method, compound oxide particles tend to jump out according to a centrifugal force etc. out of a polymerization monomer drop in the case of high-speed churning in polymerization liquid, and intension-ization as colorant becomes difficult. On the other hand, since a touch area of compound oxide particles will also become large and particles will become easy to condense it if a BET specific surface area exceeds $80\text{--m}^2/\text{g}$, it becomes the tendency for dispersibility to get worse too.

[0095]By choosing the range of 1–9 micrometers as a weight average particle size of a toner concerning this invention, it makes it possible to acquire a very high definition picture to stability for a long period of time.

[0096]Generally, if particle diameter of a toner becomes fine, it is known that resolution at the time of development will improve. In diameter[of a granule]-izing of this toner, as mentioned above, uniform dispersion of raw material to each particle toner serves as important art, and byway-ization of raw material is mentioned as one technique. On the other hand, also in this, iron oxide, such as carbon black or magnetite, becomes the black degree falls and insufficient [a toner using such colorant / tinting strength], in order that the tint may approach brown with byway-izing like the above. However, in a multiple oxide used for a toner of this invention 4 as colorant, a Mn oxide lives together, and a black degree is high in it also in a diameter of a particle. Therefore, if a pitch diameter uses this multiple oxide with small particle diameter as colorant in small grain diameter toner of 9 micrometers or less, it will become possible to acquire a high-definition picture with high concentration over a long period of time with a high definition with that toner. If a pitch diameter of a toner exceeds 9 micrometers, achievement of big high-definition-izing cannot be expected so much, and reappearance of a dot latent image of 100 micrometers or less or a small-gage wire will become difficult especially. On the other hand, it becomes much more difficult to distribute toner raw material uniformly, when a pitch diameter of a toner is less than 1 micrometer, and it is not preferred. Byway-izing of materials other than

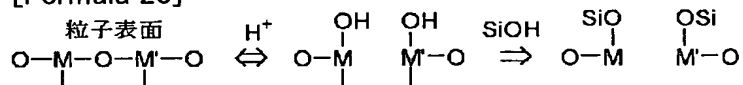
colorant and improvement in dispersibility are also needed for this improvement.

[0097]Although techniques arbitrary as the method of a surface treatment of a multiple oxide used for a toner of this invention 4 as colorant are possible, a wet process method is preferred. This is also for a processing agent to contact more uniform [it / to process in a lot of solvents containing a processing agent compared with a dry method] on the surface of the whole compound oxide particles.

[0098]Although a drainage system wet process which does not use an organic solvent also has simple post-processing and is preferred, when it is a drainage system wet process, desirable pH in a drainage system is eight or less. Under an alkali condition that pH is higher than eight, since the hydrolysis rate of a silane coupling agent is too early, condensation leather ** of silane coupling agents will happen preferentially, coating weight of a processing agent on the surface of a multiple oxide will decrease, and the improvement effect of dispersibility will fall. As a result of condensation reaction output's playing the so-called role of a paste, condensation of compound oxide particles takes place easily. Although it is generally insoluble to water in the silane coupling agent of an alkoxy type which gas does not generate itself, Since it is hydrolyzed at speed with a moderate alkoxy group under eight or less conditions, and pH serves as water solubility and distributes uniformly underwater, a more uniform surface treatment of compound oxide particles becomes possible. Under eight or less neutrality - acid conditions, generally, since pH is protonated, the inorganic compound particle surface is considered as follows for a coupling reaction to advance much more easily.

[0099]

[Formula 20]



[0100]Here, as a processing dose in a multiple oxide surface treatment, 0.05 to 20 mass part is preferred to multiple oxide 100 mass part, and 0.1 to 10 mass part is more preferred. As for the dispersibility improvement effect to binding resin for toners of the multiple oxide by a surface treatment, less than 0.05 mass parts are insufficient, if 20 mass parts are exceeded, condensation of the compound oxide particles by the paste effect of a processing agent will take place easily, and the dispersibility improvement effect will become too insufficient.

[0101]The following is mentioned as a finishing agent used by this invention 4.

[0102]First, silicone series resin, rosin system resin, styrene resin, acrylic resin, methacrylic system resin, a styrene acrylic copolymer, a styrene methacrylic system copolymer, epoxy system resin, and the thing that mixed these suitably are mentioned. Fatty acid and its metal salt, a surface-active agent, etc. may be used.

[0103]As a coupling agent, although a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. are mentioned, for example, As mentioned above, a silane coupling agent is used more preferably, General formula R_mSiY_n [R shows an alkoxy group and a halogen atom among a formula, m shows an integer of 1-3, Y shows an alkyl group, a vinyl group, a glycidoxy group, an methacrylic group, and a hydrocarbon group like a phenyl group, and n shows an integer of 1-3. It is shown by]. For example, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, Isobutyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Trimethylmethoxysilane, hydroxy pro pilus trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0104]especially -- the formula C -- among a $\text{pH}_{2p+1}-\text{Si}-(\text{OC}_q\text{H}_{2q+1})_3$ [type, p shows an integer of 2-20 and q is good to carry out hydrophobing processing of the compound oxide particles in a drainage system medium using an alkyltrialkoxysilane coupling agent shown by] which shows an integer of 1-3. If p in the above-mentioned formula is smaller than two, it will become familiarity by a processing agent and the multiple oxide surface is good, and easy [a surface treatment],

but since the hydrophilic nature of the surface generally processed is high, dispersibility of familiarity by binding resin does not improve so much well [so]. If p is larger than 20, processing agent chains will come to become entangled, condensation of compound oxide particles will increase, and the dispersibility improvement effect will fall easily too. If q is larger than three, the reactivity of a silane coupling agent and solubility to water will fall, and a surface treatment will limping-gait-crack-come to be hard uniformly enough.

[0105]In this way, when using independently as colorant or a magnetic grant agent, the desirable amount of surface treatment multiple oxide used obtained is ten to 200 mass part to binding resin 100 mass part for toners, and is 20 to 160 mass part more preferably. In less than ten mass parts, only with a surface treatment multiple oxide, sufficient tinting strength is not acquired, but when 200 mass parts are exceeded, it is in a tendency for the fixability of a toner to fall.

[0106]It is [binding resin / which can be used for a toner of this invention] usable in all publicly known things.

[0107]To an image forming device using a development and cleaning system which a developer serves as recovery of a toner which remains on the image support surface in a developing process, and performs it after a transfer process. By applying a toner which contained a phenol derivative condensate which has a specific structure by a specific ratio, By improving an electrification state of a toner, and attaining quick electrification control, and reducing load of toner recovery by reducing a toner of a transfer residue complementary, and collecting toners of a transfer residue complementary smoothly, It finds out making it possible to be stabilized and to form a quality picture over a long period of time, and came to complete this invention 6.

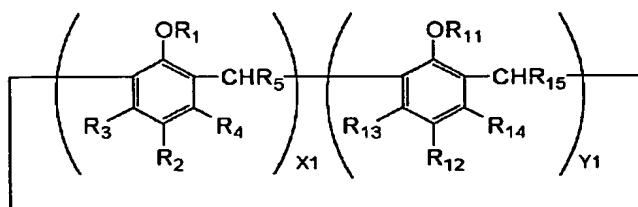
[0108]This invention persons by using a toner which made a phenol derivative condensate which has a specific structure exist in an image formation method by an one-ingredient contact development method with a specific content ratio, Since it finds out that the electrifying characteristic of a toner is improved and the electrification control characteristic of a toner under low-humidity/temperature environment is improved especially, high-definition image reproduction becomes possible, and electrification quantity of a development toner on a photo conductor is controlled properly, It found out that a fall of cleaning nature by superfluous electrification of a toner of a transfer residue complementary could be prevented, and resulted in this invention 5.

[0109]At least a toner of 5 and 6 of this invention Binding resin, colorant, a wax component, And are a phenol derivative condensate a dry type toner to contain, and a phenol derivative condensate in this toner, It is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown with a following general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, Each content ratio is characterized by being zero to low-molecular-weight condensate:5 mass % shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C>.

[0110]

[Formula 21]

一般式<A>

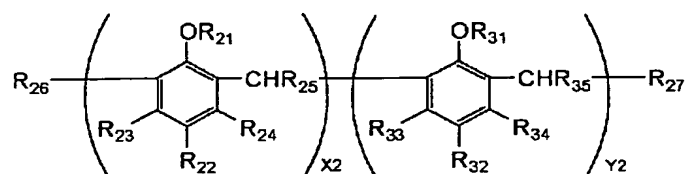


R₁ - R₁₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a 2 fatty-tuna group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X1 and Y1 are the integers of 0-8, and the sums of X1 and Y1 are 3-12.]

[0111]

[Formula 22]

一般式< B >

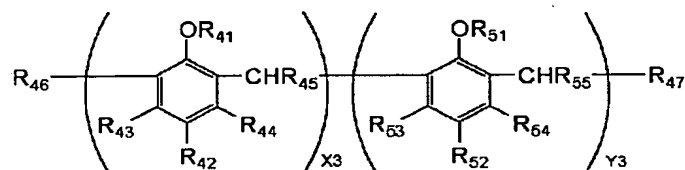


R₂₁ - R₃₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X2 and Y2 are the integers of 0-8, and the sums of X2 and Y2 are 3-12.]

[0112]

[Formula 23]

一般式< C >



R₄₁ - R₅₅ show a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a sulfonic ester group, a carboxy ester group, an amino group, an amide group, a nitro group, a silyl group, and a phenyl group among [type. X3 and Y3 are the integers of 0-2, and the sums of X3 and Y3 are 1-2.]

[0113]A phenol derivative condensate like the above is obtained by making phenols and formaldehyde condense. In order to consider it as the above-mentioned structure, can use raw material which has a predetermined substituent beforehand, and as an example of phenols, p-phenylphenol, alkylphenyl phenol, halogenation phenylphenol, Halogenation alkylphenyl phenol, sulfonic acid phenylphenol, Aminophenyl phenol, cyanophenyl phenol, phenylphenol isocyanate, Nitrophenyl phenol, cumyl phenol, benzylphenol, Styrene-ized phenol, phenol replaced with an ant cyclic group, Aminophenol, phenolsulfonic acid, hydroxybenzoic ester, hydroxyphenyl acetic acid, hydroxyphenyl aceticacid derivative, formylphenol, methoxy ethylphenol, and trialkylsilyl-ized phenol etc. can be used.

[0114]After making it condense using these as raw material, a substituent may be introduced further and it may be made to ****.

[0115]An aryl group which may have an alkyl group and a substituent as a substituent to add, An alkyl group of the carbon numbers 1-8 replaced by an aryl group, an ant cyclic group which may have a substituent, A halogen atom, a fluoro alkyl group, a nitro group, a sulfone group that may be replaced, a phenylcarbamoyl group, an amino group which may be replaced, a trialkylsilyl group, etc. are mentioned.

[0116]A phenol derivative condensate concerning this inventions 5 and 6, It is a mixture of a low-molecular-weight condensate shown by chain condensate shown by annular condensate shown by the above-mentioned general formula <A>, and a general formula , and a general formula <C>, Each content ratio is adjusted so that it may become low-molecular-weight condensate:0 shown by chain condensate:5 shown by annular condensate:5 shown by a general formula <A> - a 95 mass % general formula - a 95 mass % general formula <C> - 5 mass %.

[0117]Although it is a little inferior to dispersibility in inside of particle toner, since an annular condensate shown by a general formula <A> is excellent in electrification grant nature and makes

especially an electrifying rate good, it is preferred. Although a chain condensate shown by a general formula is inferior to electrostatic property rather than an annular condensate shown by a general formula <A>, since it excels in dispersibility in inside of particle toner, a uniform electrification state is acquired. Therefore, in order to make these effects act effectively, it becomes possible by using both together with a content ratio like the above to raise electrostatic property with sufficient balance.

[0118] In substituent R_2 in a general formula <A> and a general formula , R_{12} , R_{22} , R_{32} , R_{42} , and R_{52} . When it is an aryl group, an aralkyl group, and an ant SARIKKU group which may have an alkyl group and a substituent, electrostatic property will become good easily. Since what is excellent in electrification controllability and has at least one kind of phenyl group also in it holds moderate electrification electrification quantity, especially a phenyl group, a cumyl group, etc. that may have a substituent are preferred.

[0119] In substituent R_1 in a general formula <A> and a general formula , R_{11} , R_{21} , R_{31} , R_{41} , and R_{51} . Hydrogen atom, alkyl group, aralkyl group, and substituent R_3 , R_4 , R_{13} , R_{14} , R_{23} , In R_{24} , R_{33} , R_{34} , R_{43} , R_{44} , R_{53} , and R_{54} . In hydrogen atom, alkyl group, halogen atom, nitro group, and also substituent R_5 , R_{15} , R_{25} , R_{35} , R_{45} , and R_{55} . It is desirable when a hydrogen atom prevents generation of a low-molecular-weight condensate shown by a general formula <3> by electrifying stability improvement and inhibition of a condensation reaction.

[0120] By using two or more kinds of substituents for these substituents, crystallinity collapses not only according to electronic effects of the substituent but according to a steric effect, and dispersibility and an electrifying characteristic to inside of particle toner can be adjusted.

[0121] On the other hand, although a low-molecular-weight condensate shown by a general formula <C> is equivalent to a low molecular weight constituent of a condensate shown by general formula <A> or a general formula , since it does not have sufficient electrifying capability, if a content ratio exceeds 5 mass %, it will become what has difficult uniform electrification of a toner. In order to act as a plastic ingredient in particle toner, trouble is produced in matching with an image forming device.

[0122] The sum of X1 and Y1 which is equivalent to the number of repetition units of a phenol derivative condensate in a general formula <A> and a general formula on the other hand, Or if the sum of X2 and Y2 exceeds 12, it falls remarkably, and dispersibility in inside of particle toner will produce nonuniformity in the electrostatic property of a toner, or will produce trouble in matching with an image forming device.

[0123] After a phenol derivative condensate used for a toner concerning this inventions 5 and 6 isolates a phenol derivative condensate which adjusts conditions of composition or refining and is made into the purpose, it is preferred to mix and use what has the structure like the above with a specific content ratio.

[0124] It can ask for the number of repetition units of a phenol derivative condensate like the above by electrolysis desorption mass-spectrum analysis (FD-MS) etc.

[0125] There are a method (internal) of adding a phenol derivative condensate concerning this invention inside a toner as a method which a toner is made to contain, and a method (externally adding) of adding from the outside. As a desirable addition in a case of carrying out internal, it is more preferably used in the range of 0.5 to 5 mass part 0.1 to 10 mass part to binding resin 100 mass part. On the other hand, when carrying out externally adding, 0.01 to 5 mass part is preferred, and it is preferred to make it adhere to a toner surface in mechanochemical especially.

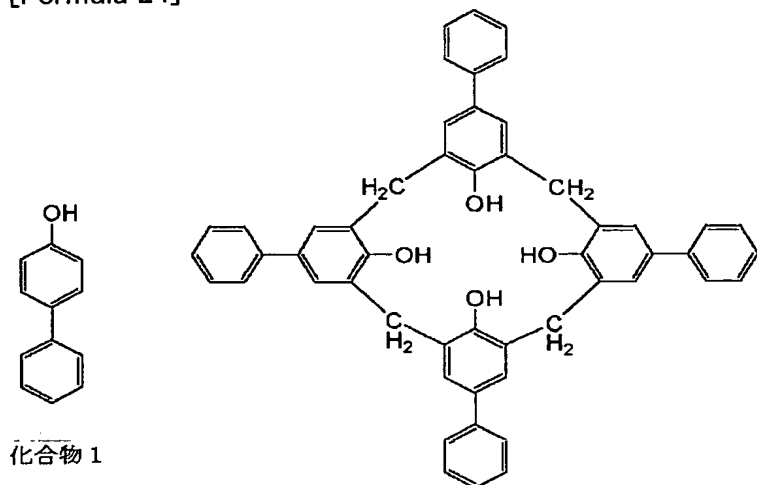
[0126] Although concrete structure of a phenol derivative condensate concerning this inventions 5 and 6 and a phenol derivative condensate for comparison is illustrated below, this inventions 5 and 6 are not limited to these at all.

[0127] A phenol derivative (p-phenylphenol: compound 1) and formaldehyde of the annular condensate (A1-4) following are used as a starting material, After carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, it

is the condensate (the number of repetition units of a phenol-derivative condensate: 4) produced by performing recrystallization, and is equivalent to an annular condensate shown by said general formula <A>.

[0128]

[Formula 24]



化合物 1

環状縮合物 (A1-4)

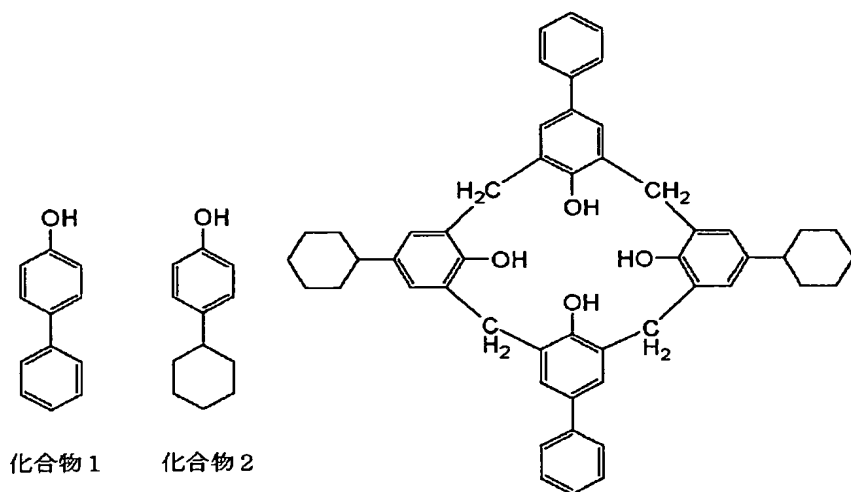
[0129]The annular condensate (A1-n) aforementioned phenol derivative (compound 1) and formaldehyde are used as a starting material, It is an annular condensate shown by said general formula <A> produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is an annular condensate of n.

[0130]An annular condensate whose repetition unit n [several] of a phenol derivative condensate is specifically 3 (A1-3), An annular condensate (A1-8) an annular condensate (A1-6) whose number of repetition units is 6, and whose number of repetition units are 3, and the number of repetition units are the annular condensates (A1-12) etc. which are 12, and it can obtain because all change a reaction condition and refining conditions.

[0131]A phenol derivative (the compound 1 and the compound 2) and formaldehyde of the annular condensate (A2-4) following are used as a starting material, After carrying out column separation of the output acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, it is the condensate (the number of repetition units of a phenol-derivative condensate: 4) produced by performing recrystallization, and is equivalent to an annular condensate shown by said general formula <A>.

[0132]

[Formula 25]



化合物 1

化合物 2

環状縮合物 (A 2 - 4)

[0133]Annular condensate (A2-n)

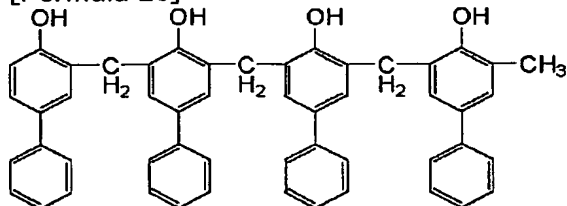
Said phenol derivative (the compound 1 and the compound 2) and formaldehyde are used as a starting material, It is an annular condensate shown by said general formula <A> produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is an annular condensate of n.

[0134]An annular condensate whose repetition unit n [several] of a phenol derivative condensate is specifically 3 (A2-3), An annular condensate (A2-8) an annular condensate (A2-6) whose number of repetition units is 6, and whose number of repetition units are 3, and the number of repetition units are the annular condensates (A2-12) etc. which are 12, and it can obtain because all change a reaction condition and refining conditions.

[0135]a chain condensate (B1-4) -- said phenol derivative (compound 1) and formaldehyde being used as a starting material, and, After carrying out column separation of the output acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, it is the condensate (the number of repetition units of a phenol-derivative condensate: 4) produced by performing recrystallization, and is equivalent to a chain condensate shown by said general formula .

[0136]

[Formula 26]



鎖状縮合物 (B 1 - 4)

[0137]a chain condensate (B1-n) -- said phenol derivative (compound 1) and formaldehyde being used as a starting material, and, It is an annular condensate shown by said general formula produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is a chain condensate of n.

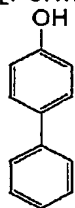
[0138]The chain condensate whose repetition unit n [several] of a phenol derivative condensate is specifically 3 (B1-3), It is a chain condensate (B1-6) whose number of repetition units is 6, a chain condensate (B1-8) whose number of repetition units is 3, a chain condensate (B1-12) whose number of repetition units is 12, etc., and can obtain because all change a reaction

condition and refining conditions.

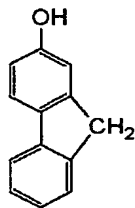
[0139]The phenol derivative (compounds 1-5) and formaldehyde of the chain condensate (B-2-4) following are used as a starting material, After carrying out column separation of the output acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, it is the condensate (the number of repetition units of a phenol-derivative condensate: 4) produced by performing recrystallization, and is equivalent to the chain condensate shown by said general formula .

[0140]

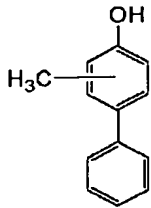
[Formula 27]



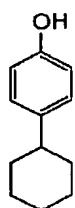
化合物 1



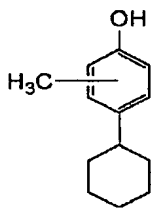
化合物 3



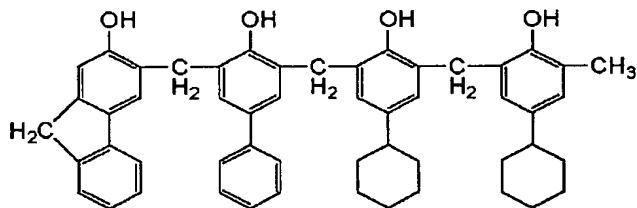
化合物 5



化合物 2



化合物 4



鎖状縮合物 (B 2 - 4)

[0141]a chain condensate (B-2-n) -- said phenol derivative (compounds 1-5) and formaldehyde being used as a starting material, and, It is a chain condensate shown by said general formula produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the output acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is a chain condensate of n.

[0142]The chain condensate whose repetition unit n [several] of a phenol derivative condensate is specifically 3 (B-2-3), It is a chain condensate (B-2-6) whose number of repetition units is 6, a chain condensate (B-2-8) whose number of repetition units is 8, a chain condensate (B-2-12) whose number of repetition units is 12, etc., and can obtain because all change a reaction condition and refining conditions.

[0143]a low-molecular-weight condensate (C1-n) -- said phenol derivative (compound A) and formaldehyde being used as a starting material, and, It is a low-molecular-weight condensate shown by said general formula <C> produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is a low-molecular-weight condensate of n.

[0144]The repetition units n [several] of a phenol derivative condensate are a low-molecular-weight condensate (C1-1) which is 1, and a low-molecular-weight condensate (C1-2) whose number of repetition units is 2, and, specifically, it can obtain because all change a reaction condition and refining conditions.

[0145]a low-molecular-weight condensate (C2-n) -- said phenol derivative (compounds 1-5) and formaldehyde being used as a starting material, and, It is a low-molecular-weight condensate shown by said general formula <C> produced by performing recrystallization after carrying out column separation of the resultant acquired by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is a low-molecular-weight condensate of n .

[0146]The repetition units n [several] of a phenol derivative condensate are a low-molecular-weight condensate (C2-1) which is 1, and a low-molecular-weight condensate (C2-2) whose number of repetition units is 2, and, specifically, it can obtain because all change a reaction condition and refining conditions.

[0147]Annular condensate for comparison (a) Said phenol derivative (compound 1) and formaldehyde are used as a starting material, It is the annular condensate produced by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and performing recrystallization, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is an annular condensate for comparison of 13-16 (a).

[0148]Chain condensate for comparison (b) Said phenol derivative (compounds 1-5) and formaldehyde are used as a starting material, It is the chain condensate produced by performing a condensation reaction under alkali catalyst existence, and performing recrystallization, and the number of repetition units of a phenol derivative condensate is a chain condensate for comparison of 13-20 (b).

[0149]In a projected area diameter-circularity scatter diagram of a number standard of a toner that a toner of this inventions 5 and 6 is measured with a flow type particle image measuring apparatus, The circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of this toner is 2-10 micrometers, and the degree of mean circle form of this toner by 0.920-0.995. By controlling particle shape of a toner precisely, development nature and transfer nature are improved with sufficient balance so that circularity standard deviation may become less than 0.040, and matching with an image forming device improves remarkably. Since an electrification control characteristic at the time of charge-members passage of a toner is also improved, and recovery of a toner in a developer is performed smoothly, endurance improves synergistically.

[0150]By diameter[of a granule]-izing the circle equivalent number pitch diameter $D1$ (micrometer) of a toner with 2-10 micrometers, a contour part of a picture, especially reproducibility in a character image or development of a line pattern will become good. However, if particle toner is generally diameter[of a granule]-ized, since abundance of a toner of a fine grain will become high inevitably, It became difficult, adhesion force to not only producing image fogging but the electrostatic latent image support surface or toner support became high, and electrifying a toner uniformly had caused a problem like an increase or the above-mentioned of a toner of a transfer residue complementary as a result.

[0151]However, since a toner of this inventions 5 and 6 is making a phenol derivative condensate which has a specific structure exist with a specific content ratio in a toner, When forming a thin layer of a toner on toner support by making circularity standard deviation into less than 0.035 preferably less than 0.040, it becomes possible to make a toner electrification amount suitable, and a problem about development nature can be solved substantially.

[0152]the degree of mean circle form of circularity frequency distribution of particle toner -- 0.920-0.995 -- preferably 0.950-0.995, and by being more preferably referred to as 0.970-0.990, in the former, the transfer nature of a toner which presents a difficult diameter of a granule is improved substantially, and the recovery nature of developing ability or a toner to a low voltage latent image is markedly alike, and improves. Especially a tendency like the above becomes what also has matching effective dramatically in the case of full color image formation which performs

many transfers using a case where a fine spot latent image of a digital system is developed, or an intermediate transfer body and good with an image forming device.

[0153] A projected area diameter of a toner in this inventions 5 and 6, circularity, and those frequency distribution, It used as a simple method of expressing shape of particle toner quantitatively, and in this invention, it measured using flow type particle image measuring apparatus FPIA-1000 type (made by TOA Medical Electronics Co., Ltd.), and computed using a lower type.

[0154]

[Equation 1]

円相当径 = (粒子投影面積 / π)^{1/2} × 2

円形度 = $\frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$

[0155] Here, a "particle project area" is the area of the particle toner image by which binarization was carried out, and it is defined as the length of the border line produced by connecting the edge point of this particle toner image to "the boundary length of a particle projection image."

[0156] The circularity in this inventions 5 and 6 is an index which shows the degree of unevenness of particle toner, and circularity serves as a small value, so that 1.000 is shown and the shape of surface type becomes complicated, when particle toner is a perfect globular form.

[0157] In this inventions 5 and 6, the circle equivalent number pitch diameter D1 (micrometer) and the particle diameter standard deviation SDd which mean the average value of the particle diameter frequency distribution of the number standard of a toner will be computed from a following formula, if the particle diameter (center value) in the division point i of particle size distribution is set to di and they set frequency to fi.

[0158]

[Equation 2]

円相当個数平均径 D1 = $\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n f_i$

粒径標準偏差 SDd = $\left\{ \sum_{i=1}^n (D1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right\}^{1/2}$

[0159]

また、円形度頻度頻度分布の平均値を意味す平均円形度 \bar{c} と円形度標準偏差 SDc は、粒度分布の分割点 i での円形度 (中心値) を ci、頻度を fci とすると、次式から算出される。

[0160]

[Equation 3]

平均円形度 $\bar{c} = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{ci}) / \sum_{i=1}^m (f_{ci})$

円形度標準偏差 SDc = $\left\{ \sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2 / \sum_{i=1}^{m-1} (f_{ci}) \right\}^{1/2}$

[0161] As a concrete measuring method, 10 ml of ion exchange water from which the impure solid etc. were removed beforehand is prepared into a container, into it, as a dispersing agent, a surface-active agent and after adding alkylbenzene sulfonates preferably, 0.02 g is added for a test portion, and it is made to distribute uniformly. As a dispersion means, using what equipped the ultrasonic dispersion machine UH-50 type (made by S EMUTE) with the titanium alloy chip of 5 phi as a vibrator, distributed processing is performed for 5 minutes and it is considered as the dispersion liquid for measurement. In that case, it cools suitably so that the temperature of these dispersion liquid may not be not less than 40 **.

[0162] Using said flow type particle image measuring apparatus, this dispersion-liquid

concentration is readjusted to shape measuring of particle toner so that particle toner concentration at the time of measurement may be set to 3000–10,000 piece [μ m], and 1000 or more particle toner is measured. A projected area diameter, circularity frequency distribution, etc. of particle toner are searched for after measurement using this data.

[0163]In fault plane observation of a toner which used a transmission electron microscope (TEM), this wax component is in binding resin and a state which is not dissolved, and a wax component concerning this inventions 5 and 6 is substantially spherical, and/or is distributed by island shape by a spindle shape.

[0164]In this inventions 5 and 6, a dispersion state of a wax component like the above is defined as follows. That is, to the circle equivalent weight mean diameter D_4 (μ m) which means average value of particle diameter frequency distribution of a weight reference of a toner measured with the above-mentioned flow type particle image measuring apparatus, it is more than $D_4 \times 0.9$, and 20 fault planes of a toner which has a major axis not more than $D_4 \times 1.1$ are selected. And the major axis r of the largest thing in phase separation structure resulting from a wax component which exists all over a fault plane of a toner which is the major axis R and the major axis R of a fault plane of each toner which were selected is measured respectively, and arithmetic mean $(r/R)_{ST}$ of r/R is calculated. When arithmetic mean $(r/R)_{ST}$ of obtained r/R is in a dispersion state with which $0.05 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.95$ is filled, a wax component considers it as spherical and/or a thing which has a dispersion state of island shape by a spindle shape substantially in the state where it does not dissolve with binding resin.

[0165]When arithmetic mean $(r/R)_{ST}$ of above-mentioned r/R distributes a wax component so that $0.05 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.95$ may be filled, Since a toner surface can be made to localize efficiently a phenol derivative condensate shown by a general formula <1> and a general formula <2> like the above, it can contribute to stabilization of the electrostatic property of a toner. Since degradation of a toner surface, contamination to an image forming device, etc. can be prevented by making a wax component intension-ize in particle toner, an effect which fixed a phenol derivative condensate near the toner particle surface can be made to maintain. If a low-molecular-weight condensate shown by said general formula <3> exists exceeding 5 mass %, a dispersion state of a wax component like the above will be hard to be acquired for the plasticity. When arithmetic mean $(r/R)_{ST}$ of r/R is in a dispersion state with which $0.25 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.90$ is filled, since it becomes possible to be able to form a toner image where good

electrostatic property was maintained and which was excellent in dot reappearance over a long period of time, it is desirable. In order that a wax component may act efficiently at the time of heating, it will become satisfactory about low temperature fixability and offset-proof nature.

[0166]It is preferred to use staining which raises electron density of one ingredient with a heavy metal using a difference of the fine structure of a crystal phase of a wax component to be used and resin which constitutes a coat, and an amorphism phase, and attaches contrast between materials as a method of observing a fault plane of a toner. After specifically distributing particle toner fully in an epoxy resin of room-temperature-setting nature, A hardened material which stiffened for two days and was obtained in 40 °C ambient temperature Ruthenium tetroxide (RuO_4), After using an osmium tetroxide (OsO_4) together as occasion demands and performing electron staining, a sample of a thin film integrated circuit is started using ultramicrotome provided with a diamond knife, and a section layer gestalt of a toner is observed using a transmission electron microscope (TEM).

[0167]A typical example is shown in drawing 2. As for particle toner obtained in the below-mentioned example, it was observed that a wax component is intension-ized with binding resin.

[0168]A compound which has more preferably 30–120 °C of subject endothermic maximum peaks (melting point) in a DSC curve measured as a wax component used for this invention based on ASTM D3418–8 in the range of 40–90 °C is preferred. Autoagglutination power of a wax component becomes it weak that a maximum peak value (melting point) of a wax component is

less than 30 **, high-temperature-offset-proof nature becomes weak as a result, and it is not desirable. If a maximum peak value (melting point) of a wax component exceeds 120 **, it becomes high, it becomes difficult to make the fixed image surface smooth moderately, and fixing temperature is not preferred from a point of a mixed-colors nature fall.

[0169]When obtaining particle toner with a polymerization method, in order to perform a granulation and a polymerization in a drainage system medium, since a release agent mainly deposits in a granulation if an endothermic maximum peak value (melting point) is high, it is not desirable.

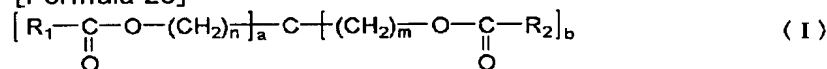
[0170]DSC-7 by PerkinElmer, Inc. is used for measurement of temperature (melting point) of a maximum peak value of a wax component, for example. Correction for temperature of a device primary detecting element uses the heat of fusion of indium about amendment of quantity of heat using the melting point of indium and zinc. A sample sets empty bread to contrast using aluminum bread-making, and measures by a heating rate of 10 ** / min from temperature of 20 ** to 180 **.

[0171]As a wax component used for a toner of this invention, A petroleum system wax and its derivatives, such as paraffin wax, microcrystallin wax, and PETORO lactam, A montan wax and its derivative, hydrocarbon wax by a Fischer Tropsch process, and its derivative, With natural wax, such as a polyolefine wax represented by polyethylene and its derivative, carnauba wax, and a candelilla wax, those derivatives, etc. An oxide, and block copolymer with a vinyl monomer and a graft denaturation thing are also included in a derivative, Fatty acid or its compounds, such as alcoholic; stearic acid, such as high-class fatty alcohol, and pulmitic acid; an acid amide, ester, ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable wax, an animal wax, etc. are mentioned.

[0172]What is formed from a compound shown by following formula (I) thru/or (VI) as ester wax used for this invention is mentioned.

[0173]

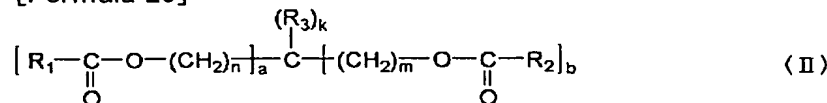
[Formula 28]



(a and b are the integers to 0-4 among a formula, and a+b is 4.) A carbon number is an organic group of 1-40, and the carbon number difference of R₁ and R₂ of R₁ and R₂ is three or more. m and n are the integers of 0-25, and m and n are not simultaneously set to 0

[0174]

[Formula 29]



(a and b are the integers of 0-3 among a formula, and a+b is 1 thru/or 3.) A carbon number is an organic group of 1-40, and the carbon number difference of R₁ and R₂ of R₁ and R₂ is three or more. R₃ is an organic group a hydrogen atom and whose carbon number are one or more.

However, one of the R₃ is an organic group whose carbon number is one or more at the time of a+b=2. k is an integer of 1-3. m and n are the integers of 0-25, and m and n are not simultaneously set to 0.

[0175]

[Formula 30]



(Among a formula, it may be an organic group which has the carbon numbers 6-32, and R₃ may

be the same as R_1 , or R_1 and R_2 may not have it.) R_2 shows the organic group which has the carbon numbers 1-20.

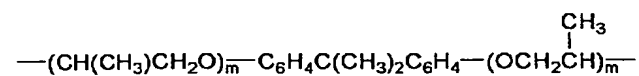
[0176]

[Formula 31]



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数6～32を有する有機基であり、 R_1 と R_3 は同じものであってもなくてもよい。

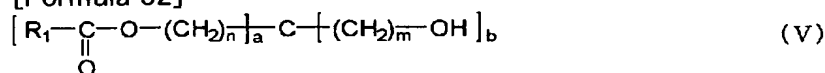
R_2 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,



Or it is $-(\text{CH}_2)_n-$. m shows the integer of 1-10 and n shows the integer of 1-20.

[0177]

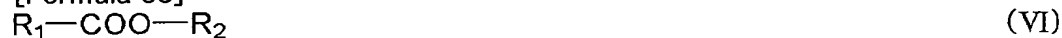
[Formula 32]



(a is an integer of 0-4 among a formula, b is an integer of 1-4, and $a+b$ is 4.) The carbon number of R_1 is an organic group of 1-40. m and n are the integers of 0-25, and m and n are not simultaneously set to 0.

[0178]

[Formula 33]

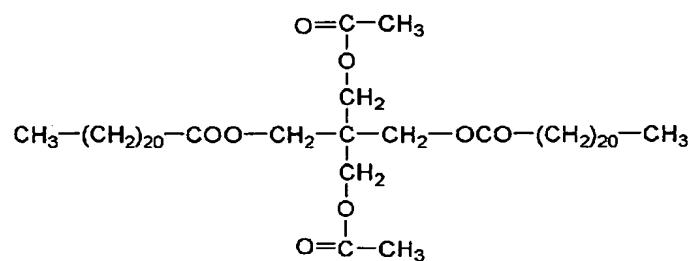
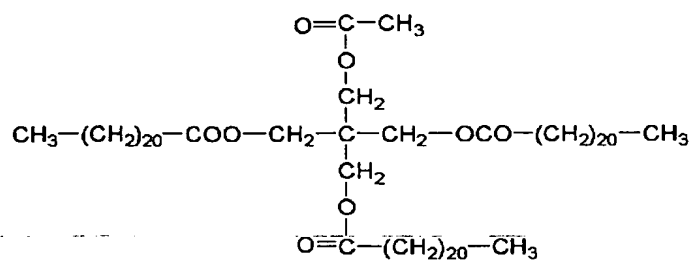
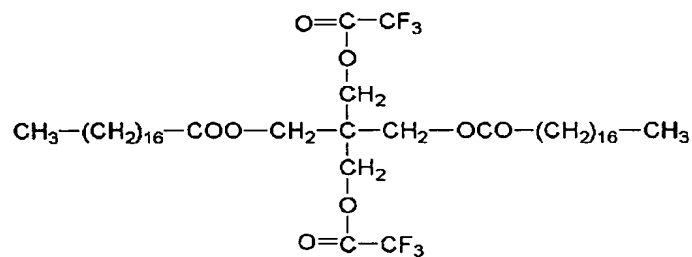
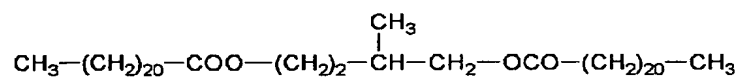


(R_1 and R_2 show a hydrocarbon group of 15 thru/or 45 same or different carbon numbers among a formula)

[0179]The following are illustrated as ester wax as a release agent which consists of ester compounds.

[0180]

[Formula 34]

離型剤No. 1離型剤No. 2離型剤No. 3離型剤No. 4

[0181]

[Formula 35]

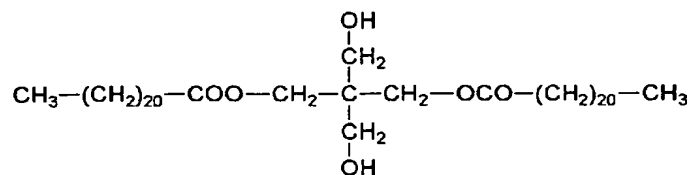
離型剤No. 5 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$

離型剤No. 6 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$

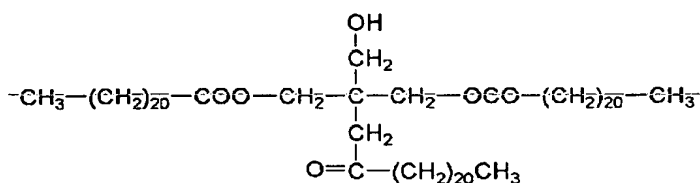
離型剤No. 7 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{39}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

離型剤No. 8 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

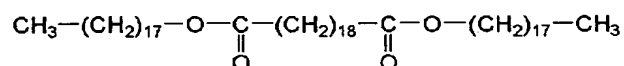
離型剤No. 9



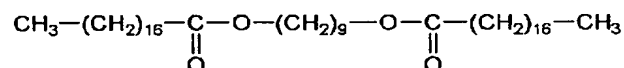
離型剤No. 10



離型剤No. 11



離型剤No. 12



[0182]While revealing good transparency in the case of ester wax in which this release agent has an ester compound which has the above-mentioned structural formula, good fixability is shown when you make it contain in particle toner. After dissolving this release agent and the above-mentioned polar resin in a polymerization nature monomer, by advancing a polymerization reaction of a polymerization nature monomer in a hydrogen medium, Electrification quantity of obtained particle toner is large, speed until it reaches a proper electrification value is quick, and an outstanding toner for electrostatic charge image development with little change of the amount of frictional electrifications is further obtained in several multi-sheet durability.

[0183]A release agent is good to contain to a toner in the release agent 5 thru/or 40 mass-part (preferably ten to 30 mass part) particle toner per 5 thru/or binding resin which carried out 40 mass-part (preferably ten to 30 mass part) combination, and was generated from polymerization nature monomer as result 100 mass part.

[0184]As a polymerization nature monomer used for a toner of this invention, a vinyl system polymerization nature monomer in which a radical polymerization is possible is used. As this vinyl system polymerization nature monomer, a monofunctional nature polymerization nature monomer or a polyfunctional polymerization nature monomer can be used. As a monofunctional nature polymerization nature monomer, styrene; alpha-methylstyrene, beta-methylstyrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, A styrene derivative like p-n-dodecylstyrene, p-methoxy styrene, and p-phenylstyrene; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, n-propylacrylate, iso-propylacrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, n-amyl acrylate, n-hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, cyclohexyl acrylate, An acrylic polymerization nature monomer like benzyl

acrylate, dimethyl phosphate ethyl acrylate, diethyl phosphate ethyl acrylate, dibutyl phosphate ethyl acrylate, and 2-benzoyloxy ethyl acrylate; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, N-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, n-amyl methacrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl methacrylate, diethyl phosphate ethyl methacrylate, methacrylic system polymerization nature monomer; like dibutyl phosphate ethyl methacrylate -- methylene aliphatic-monocarboxylic-acid ester; -- vinyl acetate. Vinyl ester like vinyl propionate, butanoic acid vinyl, benzoic acid vinyl, and formic acid vinyl; Vinylmethyl ether, Vinyl ether like vinylethyl ether and vinyl isobutyl ether; vinyl ketone like vinyl methyl ketone, vinyl hexyl ketone, and vinyl isopropyl ketone is mentioned.

[0185]A monomer is mixed suitably and these are independently or generally used, as theoretical glass transition temperature (T_g) of a statement shows 2nd edition of publication polymer handbook III-P 139-192 (made by John Wiley&Sons) 40-75 **. When theoretical glass transition temperature is less than 40 **, When a problem arises from a field of the preservation stability of a toner, or the durable stability of a developer and it exceeds 75 ** on the other hand, a rise of an established point is brought about, Mixed colors of each chromatic toner become insufficient in the case of especially full color toner, and it is lacking in color reproduction nature, and also the transparency of an OHP picture is reduced remarkably and it is not desirable from a high-definition field. A molecular weight of a toner is measured by GPC (gel permeation chromatography). After a toluene solvent performs extraction for a toner beforehand for 20 hours, using Soxhlet extractor as a measuring method of concrete GPC, Although toluene is made to distill off by a rotating evaporator and also low softening point material dissolves, after coat resin's adding, an organic solvent, for example, chloroform etc., etc. which cannot dissolve, and washing enough, The Waters make 150C is used for a sample which filtered a solution which carried out soluble to THF (tetrahydrofuran) with a solvent resistance membrane filter whose diameter of pore is 0.3 micrometer, Column composition connects the Showa Denko make A-801, and 802, 803, 804, 805, 806 and 807, and can measure molecular weight distribution using an analytical curve of standard polystyrene resin.

[0186]A melt index in this invention measured by the manual cutting-off method using a device of flow test method JIS K7210 statement of thermoplastics of Japanese Industrial Standard.

[0187]As a polymerization initiator used in the case of a polymerization of the above-mentioned polymerization nature monomer, an oil-soluble initiator and/or a water-soluble initiator are used. As an oil-soluble initiator, for example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis 2,4-dimethylvaleronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), An azo compound like 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile; Acetylcyclohexylsulfonyl peroxide, Diisopropyl peroxy carbonate, decano nil peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, propionyl peroxide, Acetyl peroxide, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, Benzoyl peroxide, t-buthylperoxy isobuthylate, A peroxide system initiator like cyclohexanon peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, di-t-butyl peroxide, and cumene hydronalium peroxide is mentioned.

[0188]As a water-soluble initiator, ammonium persulfate, potassium persulfate, a 2,2'-azobis (N,N'-dimethyleneiso BUCHIRO amidine) hydrochloride, A 2,2'-azobis (2-friend NOJINO propane) hydrochloride, an azobis (isobutylamidine) hydrochloride, 2,2'-azobisisobutyronitrile sulfone sodium, ferrous sulfate, or hydrogen peroxide is mentioned.

[0189]In this invention, in order to control a degree of polymerization of a polymerization nature monomer, it is also possible to add further and to use a chain transfer agent, polymerization inhibitor, etc.

[0190]As for colorant used for this invention, that by which copper color was carried out black using carbon black, a magnetic body, and the yellow / magenta / cyanogen colorant shown below as black colorant is used.

[0191]As a yellow coloring agent, a compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine

compound, and allyl amide compound is used. Specifically, the C.I. pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, and 168 and 180 grades are used suitably. [0192]As a magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, anthraquinone, a quinacridone compound, a base color rake compound, a naphthol compound, a benzimidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. The C.I. pigment red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 122, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, and 254 is especially specifically preferred.

[0193]As cyanogen colorant used for this invention, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, a base color rake compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades are used especially suitably. These colorant is independent, or it can mix and it can be further used in the state of a solid solution. Colorant of this invention is chosen from a point of a hue angle, chroma saturation, brightness, weatherability, OHP transparency, and dispersibility to inside of a toner. To resin 100 mass part, an addition of this colorant carries out 1–20 mass-part addition, and is used.

[0194]Furthermore, a toner of this invention makes a magnetic material contain as colorant, and can be used also as magnetic toner. In this case, the magnetic material can also serve as a role of colorant. In this invention, as a magnetic material included in magnetic toner, Iron oxide, such as magnetite, hematite, and a ferrite; Iron, cobalt, Aluminum of metal like nickel, or these metal, cobalt, An alloy of metal like copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, manganese, selenium, titanium, tungsten, and vanadium, its mixture, etc. are mentioned.

[0195]Its magnetic body by which surface treatment was carried out is preferred more preferably, and as for a magnetic body used for this invention, when using for polymerization process toner, what performed hydrophobing processing by a surface modifier which is a substance without polymerization inhibition is preferred. As such a surface modifier, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. can be mentioned, for example.

[0196]These magnetic bodies has [an about 0.1–0.5–micrometer thing] a preferably preferred average particle 2 micrometers or less. As a quantity made to contain in particle toner, 40 to 150 mass part is especially preferably good to binding resin 100 mass part about 20 to 200 mass part to binding resin 100 mass part.

[0197]A magnetic body of coercive force (H_c) 1.6 – 24 kA/m (20 to 300 oersted), the saturation magnetization (σ_s) 50 – 200 Am²/kg, the residual magnetization (σ_r) 2 – 20 Am²/kg has preferred magnetic properties in 795.8 kA/m (10k oersted) impression.

[0198]A toner of this invention may contain a charge controlling agent.

[0199]There is the following substance to control a toner to negative charge.

[0200]For example, an organic metallic compound and chelate compound are effective, and there are metallic compounds of monoazo metallic compounds, acetylacetone metallic compounds, aromatic hydroxy carboxylic acid, and an aromatic Daika Lebon acid system. There are other phenol derivatives, such as aromatic hydroxy carboxylic acid, aromatic mono- **** polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester species, and a bisphenol.

[0201]A urea derivative, a metal-containing salicylic acid system compound, a metal-containing naphthoic acid system compound, a boron compound, quarternary ammonium salt, carixarene, etc. are mentioned.

[0202]There is the following substance to control a toner to positively-charged.

[0203]The Nigrosine denaturation thing by Nigrosine, fatty acid metal salt, etc., a guanidine compound, An imidazole compound, tributyl benzylammonium 1-hydroxy-4-naphthosulfonate, Quarternary ammonium salt like tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt like phosphonium salt which is these analogs and these lake colors, triphenylmethane colors, and these lake colors (as a rake-ized agent) **** tungstic acid, **** molybdic acid, **** tungsten molybdic acid, Tannic acid, lauric acid, gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., Metal salt of higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyltin oxide, JIORUGANO tin oxide like dicyclohexyl tin

oxide; the JIORUGANO tin borate like dibutyltin borate, dioctyltin borate, and dicyclohexyl tin borate is mentioned. It is independent, or two or more kinds of these can be combined, and can be used.

[0204]In combination with polar resin of this invention, a metal-containing salicylic acid system compound is preferred.

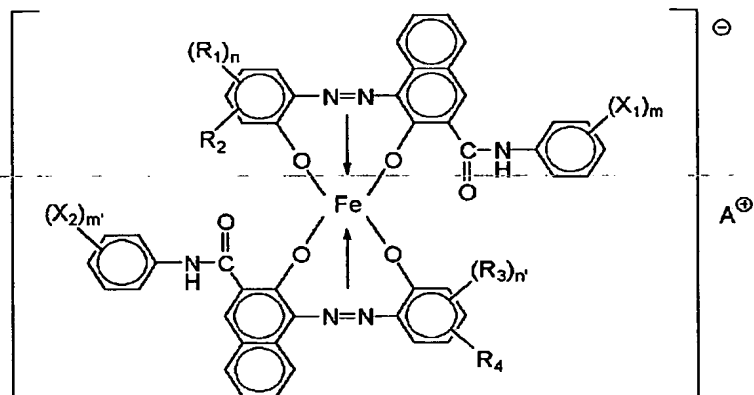
[0205]A charge controlling agent is good per binding resin 100 mass part to use 0.5 thru/or 10 mass parts more preferably 0.01 thru/or 20 mass parts.

[0206]In this invention, a compound shown in following general formula (I) among the above-mentioned charge controlling agents is more preferred.

[0207]

[Formula 36]

一般式 (I)



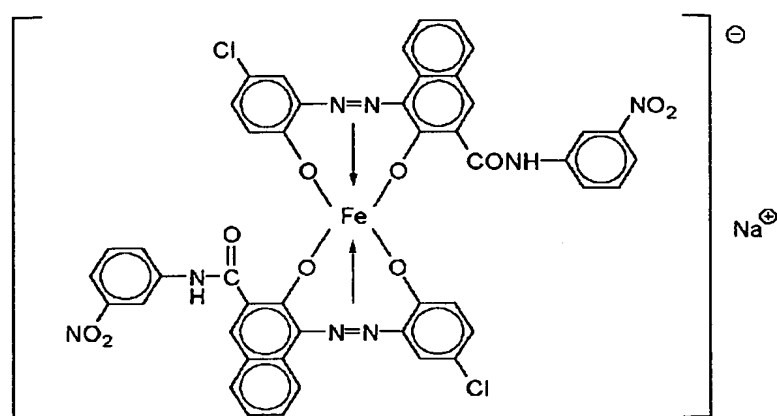
[式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は 1～3 の整数を表し、 R_1 および R_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-R_5$ を表し、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい。また、 n および n' は 1～3 の整数を表し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表し、 R_5 はアルキル基、アリール基を表し、 A^\oplus は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。]

[0208]The following compounds are mentioned as a typical example of said charge controlling agent.

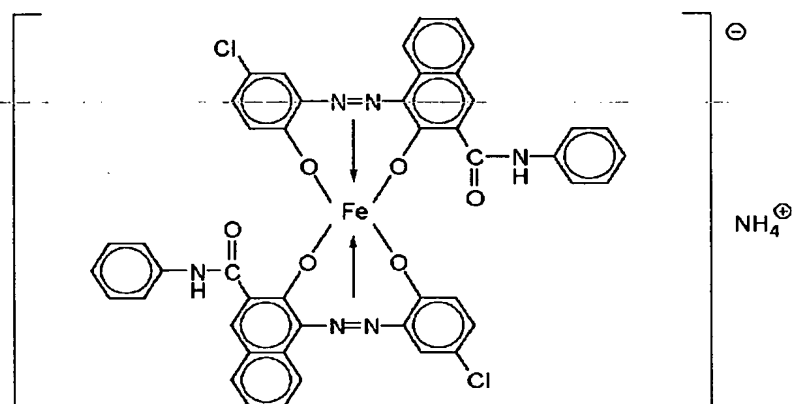
[0209]

[Formula 37]

化合物 (I) - 1



化合物 (I) - 2



[0210]As an additive agent aiming at various kinds of improvement in the characteristic in a toner, it is preferred that it is 1/5 or less particle diameter of the volume mean diameter of a durable point to particle toner. The particle diameter of an additive agent means the mean particle diameter for which it asked by the surface observation of the particle toner in an electron microscope. As an additive agent aiming at these characteristic grant, the following is used, for example.

[0211]As a fluid grant agent, metallic-oxide carbon black (silicon oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, etc.), fluoridation carbon, etc. are mentioned. Respectively, what performed hydrophobing processing is more preferred.

[0212]As abrasive soap, metallic oxides (strontium titanate, cerium oxide, an aluminum oxide, magnesium oxide, chrome oxide, etc.), nitrides (silicon nitride etc.), carbide (silicon carbide etc.), and metal salt (calcium sulfate, barium sulfate, calcium carbonate, etc.) are mentioned.

[0213]As lubricant, fluoro-resin powder (vinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, etc.), fatty acid metal salt (zinc stearate, calcium stearate, etc.), etc. are mentioned.

[0214]As electrification controllable particles, metallic oxides (tin oxide, titanium oxide, a zinc oxide, silicon oxide, an aluminum oxide, etc.), carbon black, etc. are mentioned.

[0215]As for these additive agents, to particle toner 100 mass part, 0.1 to 10 mass part is used and 0.1 to 5 mass part is used preferably. These additive agents may be used independently or may be used together. [two or more]

[0216]Especially a suspension polymerization method with which can control shape of particle toner uniformly, and sharp particle size distribution of 35% or less (preferably 30% or less) of a number coefficient of variation is easily acquired as a manufacturing method of a toner of this invention, and particle toner of a diameter of a granule which is 3-8 micrometers of weight average particle sizes is obtained easily is preferred. After making a monomer stick to further once obtained polymerization particles further, a seed polymerization method made to polymerize

using a polymerization initiator can also be used suitably for this invention. At this time, it is also possible to use a compound which has polarity into a monomer made to adsorb, making it distribute or dissolve. When using suspension polymerization as a manufacturing method of particle toner, it is possible to manufacture particle toner directly with a manufacturing method like the following. Low softening point material like a wax, colorant, a polymerization initiator, a cross linking agent, and other additive agents are added into a monomer. The usual agitator or a homomixer, a homogenizer, etc. are made to distribute a monomer composition made to dissolve or distribute uniformly with a homogenizer, an ultrasonic dispersion machine, etc. in a drainage system medium containing dispersion stabilizer. An agitating speed and time are adjusted and corned so that a drop of a monomer composition may have the size of desired particle toner preferably. What is necessary is after that, just to perform churning which is a grade by which a particle state is maintained and sedimentation of particles is prevented by operation of dispersion stabilizer. Not less than 40 ** of polymerization temperature polymerizes by usually setting it as temperature of 50–90 ** (preferably 55–85 **). Temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, the second half of a reaction may be distilled off in order to remove an unreacted polymerization nature monomer, a by-product, etc. which become a stinking cause of a thing at the time of fixing of a toner further, and a drainage system medium may be distilled off in part after ending reaction. Generated particle toner is collected by washing and filtration after ending reaction, and it dries.

[0217]In a suspension polymerization method, it is preferred to usually use 300 to water 3000 mass part as a carrier fluid object to monomer composition 100 mass part. As a dispersing agent to be used, as for example, an inorganic system oxide, Tricalcium phosphate, magnesium phosphate, aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, Alumina etc. are mentioned. As an organic system compound, sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, starch, etc. are used. As for these dispersing agents, it is preferred to use 0.2 to 2.0 mass part to polymerization nature monomer 100 mass part.

[0218]In order to obtain a particulate material which has a fine uniform particle size, they can also make this inorganic compound generate under high-speed churning in a carrier fluid body, although a commercial thing may be used for these dispersing agents as it is. For example, in the case of tricalcium phosphate, a desirable dispersing agent can be obtained to a suspension polymerization method by mixing sodium phosphate solution and a calcium chloride aqueous solution under high-speed churning. A surface-active agent of 0.001 – 0.1 mass % may be used together for minuteness making of these dispersing agents. Specifically, a surface-active agent of commercial Nonion, an anion, and a cation form can be used. For example, sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, oleic acid calcium, etc. are used preferably.

[0219]It is necessary to pay attention to polymerization inhibition nature and aqueous-phase translatability which colorant has as colorant used for a toner generated by the polymerizing method. It is better to give surface treatment (for example, hydrophobing processing without polymerization inhibition) for colorant preferably. Since especially a color and carbon black have many which have polymerization inhibition nature, they require cautions in the case of use. A coloring polymer obtained by listing a method of making a polymerization nature monomer polymerize beforehand under existence of these colors as a desirable method of carrying out the surface treatment of the color is added to a monomer composition. Carbon black may be processed with a surface functional group and reactant of carbon black besides the same processing as the above-mentioned color (for example, polyorganosiloxane etc.).

[0220](Measuring method of acid value) mg of a potassium hydrate required in order that acid value may neutralize acid contained in the sample 1g -- it being a number (JIS K676) and, For example, a sample is made to dissolve in a mixed solvent of toluene / n-butanol (50/50: mass

ratio) by 3% of concentration, phenolphthalein is used as an indicator, and it asks by titrating with an ethanol solution of KOH.

[0221](Measuring method of a hydroxyl value) mg of a potassium hydrate required in order to neutralize acetic acid consumed although a hydroxyl value acetylates a hydroxyl group contained in 1 g of samples -- it being a number and, For example, a sample is made to dissolve in a mixed solvent of toluene / n-butanol (50/50: mass ratio) by 3% of concentration, After measuring saponification value of an acetylation thing which added pyridine in very small quantities as a catalyst, was heated with superfluous acetylating agents (acetic anhydride etc.), was acetylated, and was generated, it calculates according to the following formula.

[0222]

[Equation 4]

$$\text{水酸基価} = \frac{A}{1 - 0.00075A} - B$$

However, A expresses the saponification value after acetylation and B expresses the saponification value before acetylation.

[0223]In using as a binary system developer, it uses it as a developer with the toner of this invention using a career. As a magnetic carrier, it comprises the element-independent or the complex ferrite state which consists of iron, copper, zinc, nickel, cobalt, manganese, and chromium elements. As shape of a magnetic carrier, there is a globular shape, and flat or an infinite form. It is preferred to also control the fine structure (for example, surface unevenness nature) of a magnetic carrier particles surface state. After generating magnetic carrier cores particles beforehand by calcinating and corning the above-mentioned inorganic oxide generally, the method of coating resin is used. To the method of grinding and classifying and obtaining a low density distribution career from the implications which reduce the load to the toner of a magnetic carrier after kneading an inorganic oxide and resin, and a pan. It is possible to also use the method of carrying out suspension polymerization of the kneaded material of a direct inorganic oxide and a monomer in a drainage system medium, and obtaining a real ball-like magnetic carrier.

[0224]Especially a covering career that covers the surface of the above-mentioned carrier particle with resin is preferred. A method of making it resin dissolved or suspended, applying it into a solvent, as the method, and making it adhere to a career and a method to which mix and resin powder and a carrier particle are made to only adhere are applicable.

[0225]Although it changes with toner materials as an adherence substance on the surface of a carrier particle, For example, polytetrafluoroethylene, a monochloro TORIPURUORO ethylene polymer, polyvinylidene fluoride, silicone resin, polyester resin, styrene resin, acrylic resin, polyamide, a polyvinyl butyral, amino acrylate resin, etc. are mentioned. These are independent or are used by plurality.

[0226]The magnetic property of a career has the good following. Intensity of magnetization (sigma1000) in 79.58 kA/m (1000 oersteds) after making it saturated magnetically needs to be 30 thru/or 300 emu/cm³. In order to attain high definition-ization furthermore, it is good that they are 100 thru/or 250 emu/cm³ preferably. In being larger than 300 emu/cm³, a high definition toner image becomes is hard to be obtained. In order that magnetic binding force may also decrease that it is less than 30 emu/cm³, it is easy to produce carrier adhesion.

[0227]a case where mix a toner and a magnetic carrier of this invention and a two component developer is prepared -- the mixing ratio -- as the toner density in a developer -- 2 mass % - 15 mass % -- if 4 mass % - 13 mass % are used preferably, a usually good result will be obtained.

[0228]An image formation method which can apply a toner of this invention is explained below, referring to an accompanying drawing.

[0229]A toner of this invention is applicable to an image formation method using the developing means 37 as mixed with a magnetic carrier, for example, shown in drawing 3. It is preferred to develop negatives in the state where a magnetic brush touches the electrostatic charge image supporter (for example, photo conductor drum) 33, specifically impressing an alternating electric

field. As for the distance (distance between S-D) B of the developer support (developing sleeve) 31 and the photo conductor drum 33, it is good in prevention from carrier adhesion, and dot reproducibility improvement that it is 100–1000 micrometers. If narrower than 100 micrometers, supply of a developer will become insufficient easily, and if image concentration becomes low and exceeds 1000 micrometers, power in which density of a magnetic brush becomes low and is inferior to dot reproducibility or which a line of magnetic force from the magnet S1 spreads, and restrains a career will become weaker, and it will become easy to produce carrier adhesion. A development counter is supplied one by one, it is mixed with a career by the agitating means 35 and 36, and the toner 41 is conveyed to the developing sleeve 42 which has included the stationary magnet 34.

[0230]As for voltage between peaks of an alternating electric field, 500–5000V are preferred, and 500–10000 Hz, it is 500–3000 Hz, and frequency can be suitably chosen as a process, and can be preferably used for it, respectively. In this case, a waveform etc. which changed a chopping sea, a square wave, a sine wave, or a Duty ratio as a waveform can be chosen variously, and it can use. If impressed electromotive force is lower than 500V, sufficient image concentration is hard to be obtained, and fogging toner of a nonimage area may be unable to be collected good. When exceeding 5000V, via a magnetic brush, an electrostatic image may be disturbed and image quality degradation may be caused.

[0231]Since fogging picking voltage (Vback) can be made low and primary charging of a photo conductor can be lowered by using a binary system developer which has the toner electrified good, the life-span of [a photo conductor life] can be extended. Although Vback is based also on a developing system, less than 100V is [below 150V] more preferably good.

[0232]As contrast potential, 200V–500V are preferably used so that image concentration may come out enough.

[0233]By 500 Hz, if frequency is low, it is related also to process speed, but since electric charge pouring of KYARIAHE takes place, image quality may be reduced by disturbing carrier adhesion or a latent image. If it exceeds 10000 Hz, a toner cannot be followed in footsteps to an electric field, but it will be easy to cause image quality degradation.

[0234]In order to perform development which takes out sufficient image concentration, and is excellent in dot reproducibility, and does not have carrier adhesion, it is that contact width (development nip C) with the photo conductor drum 33 of a magnetic brush on the developing sleeve 31 shall be 3–8 mm preferably. If it is difficult to satisfy sufficient image concentration and dot reproducibility good if the development nip C is narrower than 3 mm and it is larger than 8 mm, packing of a developer occurs, mechanical operation will be stopped and, even in **, ***** will fully become difficult about carrier adhesion. Nip width is suitably adjusted by adjusting the distance A of the developer regulating member 32 and the developing sleeve 31, or adjusting the distance B of the developing sleeve 31 and the photo conductor drum 33 as an adjustment method of development nip.

[0235]In an output of a full color image which thinks especially half-tone as important, An object for magentas, an object for cyanogen, and three or more development counters for yellow are used, and in order for there to be no influence of a magnetic brush and not to disturb a latent image by combining with a developing system in which especially a digital latent image was formed, using a toner of this invention, it becomes possible to develop negatives faithfully to a dot latent image. A high transfer rate can be attained by using this invention toner also in a transfer process, therefore a halftone part and a solid part can attain high definition.

[0236]combining with early high definition-ization furthermore and using a toner of this invention -- many -- an effect of this invention which does not have image quality degradation in a copy of several sheets can fully demonstrate.

[0237]A toner image on the electrostatic image supporter 33 is transferred by the transfer means 43 like a corona-electrical-charging machine to a transfer material, it is fixed to a toner image on a transfer material by a heat pressing fixing means to have the heating roller 46 and the pressurizing roller 45, and a fixed image is formed in a transfer material. A transfer residual toner

on the electrostatic image supporter 33 is removed from the electrostatic image supporter 33 by the cleaning means 44 like a cleaning blade. A toner of this invention has high transfer efficiency in a transfer process, and there are few transfer residual toners, and also since it excels in cleaning nature, it is hard to produce filming on an electrostatic image supporter. Even if it does several multi-sheet durability test, since there is little flaking to a toner particle surface of an external additive, the toner of this invention can maintain good image quality over a long period of time rather than the conventional toner.

[0238] Preferably [in order to obtain a good full color image], it has an object for magentas, an object for cyanogen, an object for yellow, and a development counter for blacks, and a picture which became tight by development of black being performed at the end can be presented.

[0239] An example of an image forming device which can enforce multicolor or a full color image formation method good is explained referring to drawing 4.

[0240] The transfer material conveyance system I in which a color electrophotography device shown in drawing 4 is formed over an approximately center part of a device main frame from right-hand side of a device main frame. It is divided roughly into the developing means (namely, revolving developer) III currently allocated in an approximately center of a device main frame by approaching with the latent-image-formation part II which can be being received even if it approaches the transfer drum 315 which constitutes the above-mentioned transfer material conveyance system I, and the above-mentioned latent-image-formation part II.

[0241] The above-mentioned transfer material conveyance system I has the following composition. An opening is formed in a right wall (drawing 4 right-hand side) of the above-mentioned device main frame, and the trays 302 and 303 for transfer material supply which can be freely detached and attached to this opening are projected and allocated outside the plane in part. So that the feed rollers 304 and 305 may be allocated in an abbreviated right above part of these trays 302 and 303 and the transfer drum 305 which can rotate freely in the direction of arrow A allotted to the rollers 304 and 305 for these feedings and a left may be coordinated, The roller 306 for feeding and the feeding guides 307 and 308 are formed. Near the peripheral face of the above-mentioned transfer drum 315, the roller 309 for contact, the gripper 310, the electrifying device 311 for transfer material separation, and the separating claw 312 are allocated one by one toward the upstream from the hand-of-cut upstream.

[0242] The transfer electrification machine 313 and the electrifying device 314 for transfer material separation are allocated in the inner circumference side of the above-mentioned transfer drum 315. A transfer sheet (not shown) like polyvinylidene fluoride currently formed by polymer is stuck on a portion around which a transfer material of the transfer drum 315 coils, and adhesion attachment of the transfer material is electrostatically carried out on this transfer sheet. The right-hand side upper part of the above-mentioned transfer drum 315 is approached with the above-mentioned separating claw 312, the transportation belt means 316 is allocated, and the anchorage device 318 is allocated by transfer material carrying direction termination (right-hand side) of this transportation belt means 316. Rather than this anchorage device 318, in the style of method Kogo of conveyance, it extends out of the device main frame 301 further, and the tray 317 for discharge which can be detached and attached freely is allocated to the device main frame 301.

[0243] Next, composition of the above-mentioned latent-image-formation part II is explained. The photoconductive drum (for example, OPC photoconductive drum) 319 which is the latent image support which can rotate freely to the drawing 4 arrow direction is allocated in contact with a peripheral face of the above-mentioned transfer drum 315 in a peripheral face. In the upper part of the above-mentioned photoconductive drum 319 near [the] the peripheral face, The electrifying device 320 for electric discharge, the cleaning means 321, and the primary charging machine 323 are allocated one by one toward the downstream from the hand-of-cut upstream of this photoconductive drum 319, The image exposure means 324 like a laser-beam scanner for furthermore forming an electrostatic latent image on a peripheral face of the above-mentioned photoconductive drum 319 and the image exposure reflective means 325 like a mirror are

allocated.

[0244]Composition of the above-mentioned revolving developer III is as the following. The case (henceforth a "solid of revolution") 326 which can rotate freely in a peripheral face of the above-mentioned photoconductive drum 319 and a position which counters is allocated, In this solid of revolution 326, four kinds of developers are carried at four positions of a hoop direction, and an electrostatic latent image formed on a peripheral face of the above-mentioned photo conductor drum 319 is visualized (namely, development). The four above-mentioned kinds of developers have the yellow developer 327Y, the magenta developer 327M, the cyanogen developer 327C, and black developer 327BK, respectively.

[0245]A case of a full color mode is explained as an example about a sequence of the whole image forming device of composition at the above-mentioned time. If the photoconductive drum 319 mentioned above rotates to the drawing 4 arrow direction, this photoconductive drum 319 will be charged with the primary charging machine 323. In a device of drawing 4, **** (it is hereafter considered as process speed) of the photoconductive drum 319 is not less than (for example, 130-250 mm/(sec)) 100 mm/sec. If electrification over the photo conductor drum 319 with the primary charging machine 323 is performed, Image exposure by laser beam E modulated with a yellow picture signal of the manuscript 328 is performed, An electrostatic latent image is formed on the photoconductive drum 319, by the yellow developer 327Y beforehand fixed by rotation of the solid of revolution 326 in a developing position, development of the above-mentioned electrostatic latent image is performed, and a yellow toner picture is formed.

[0246]A transfer material conveyed via the feeding guide 307, the feed roller 306, and the feeding guide 308 is held by the gripper 310 to predetermined timing, and is electrostatically twisted around the transfer drum 315 by the roller 309 for contact, this roller 309 for contact, and electrode that has countered. A yellow toner picture which the transfer drum 315 was rotating to the drawing 4 arrow direction synchronizing with the photoconductive drum 319, and was formed by the yellow developer 327Y, It is transferred on a transfer material with the transfer electrification machine 313 by a part by which a peripheral face of the above-mentioned photoconductive drum 319 and a peripheral face of the above-mentioned transfer drum 315 have contacted. The transfer drum 315 continues rotation as it is, and prepares for transfer of the following color (in drawing 4, it is magenta).

[0247]After the photoconductive drum 319 is discharged by the above-mentioned electrifying device 320 for electric discharge and being cleaned by the cleaning means 321 by a cleaning blade, it is again charged with the primary charging machine 323, image exposure is performed by the following magenta image signal, and an electrostatic latent image is formed. The above-mentioned revolving developer rotates, while an electrostatic latent image is formed of image exposure by a magenta image signal on the photoconductive drum 319, it is made to arrange to a predetermined developing position which mentioned the magenta developer 327M above, and develops negatives with predetermined magenta toner. Then, after carrying out a process also to a cyan color and a black color, respectively at the time mentioned above and completing transfer of a toner image of four colors, A 3 color overt image formed on a transfer material is discharged by each electrifying devices 322 and 314, and support of a transfer material by the above-mentioned gripper 310 is canceled, and this transfer material, It is separated from the transfer drum 315 by the separating claw 312, and is sent to the anchorage device 318 with the transportation belt 316, and heat and a pressure are established, a series of full color print sequences are completed, and a necessary full color printing image is formed in one field of a transfer material.

[0248]Next, other image formation methods are explained, referring to drawing 5.

[0249]In a process defined system shown in drawing 5, to the development counter 74-1, 74-2, 74-3, and 74-4. A developer which has a cyanogen toner, respectively, a developer which has magenta toner, A developer which has a developer which has yellow toner, and black toner is introduced, an electrostatic charge image formed in the photo conductor 71 by magnetic brush development system or one ingredient of nonmagnetic development system is developed, and

each color toner image is formed on the photo conductor 71. The photo conductor 71 is a photoconductive drum or a sensitization belt with a-Se, Cds, ZnO₂, OPC, and a photoconduction insulating material layer like a-Si. The photo conductor 71 rotates to an arrow direction with a drive which is not illustrated.

[0250]As the photo conductor 71, a photo conductor which has an amorphous silicon photosensitive layer or an organic system photosensitive layer is used preferably.

[0251]It may be a functional discrete type photosensitive layer which contains a substance in which a photosensitive layer has charge generating material and charge transport performance in the same layer as an organic photosensitive layer and which a monolayer type may be sufficient as or uses a charge generating layer as an ingredient for a charge transport layer. A charge generating layer and a lamination type photosensitive layer of structure subsequently laminated in order of a charge transport layer are one of the desirable examples on a conductive base.

[0252]Polycarbonate resin, polyester resin, and acrylic resin have transfer nature and good cleaning nature, and, especially as for binding resin of an organic photosensitive layer, weld of cleaning defect and a toner to a photo conductor and filming of an external additive do not happen easily.

[0253]In an electrifying process, there are a method which is non-contact in the photo conductor 71 which uses a corona-electrical-charging machine, and a method of a contact type using a roller etc., and anything is used. As shown in drawing 5 for reduction in efficient uniform electrification, simple-izing, and ozone evolution, a thing of a contact method is used preferably.

[0254]The charged roller 72 makes basic constitution the main rodding 72b and the conductive elastic layer 72a in which the periphery was formed. The charged roller 72 has thrust in the 71st page of a photo conductor, and is welded by pressure, and following rotation is carried out with rotation of the photo conductor 71.

[0255]As a desirable process condition when a charged roller is used, When contact pressure of a roller uses what superimposed a volts alternating current on direct current voltage by 4.9 – 490 N/m (5 – 500 g/cm), Volts alternating current = 0.5 – 5kVpp, number of ac cycles 50Hz–5kHz, direct current voltage = it is 0.2–1.5 kV, and when direct current voltage is used, it is direct-current-voltage = 0.2–5kV.

[0256]As other electrifying means, there are a method of using an electrifying blade, and a method of using a conductive brush. These contact electrifying means are effective in high tension becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0257]As a charged roller as a contact electrifying means, and construction material of an electrifying blade, conductive rubber is preferred and a mold-release characteristic tunic may be provided in the surface. As a mold-release characteristic tunic, nylon system resin, PVDF (polyvinylidene fluoride), PVDC (polyvinylidene chloride), etc. are applicable.

[0258]A toner image on a photo conductor is transferred by the intermediate transfer body 5 to which voltage (for example, 0.1–5 kV) is impressed. The photo conductor surface after transfer is cleaned by the cleaning means 79 which has the cleaning blade 78.

[0259]The intermediate transfer body 75 serves as the conductive rodding 75b of pipe shape from the elastic body layer 75a of middle resistance formed in the peripheral face. What performed conductive plating to a pipe of a plastic may be sufficient as the rodding 75b.

[0260]The elastic body layer 75a of middle resistance Silicone rubber, fluorocarbon rubber, chloroprene rubber, To spring materials, such as urethane rubber and EPDM (3 yuan copolymer of ethylene propylene diene). It is the layer of solid or foaming texture which carried out combination distribution of carbon black, a zinc oxide, oxidation tin, and the addition-of-conductivity material like silicon carbide, and adjusted an electric resistance value (volume resistivity) to middle resistance of $10^5 - 10^{11}$ omega-cm.

[0261]The bearing of the intermediate transfer body 75 is carried out in parallel to the photo conductor 71, it is contacted in an undersurface part of the photo conductor 71, is allocated, and rotates to a counterclockwise rotation of an arrow with the same peripheral velocity as the photo

conductor 71.

[0262]Intermediate transfer of the toner image of the 1st color by which formation support was carried out is carried out one by one to a field of the photo conductor 71 to an outside surface of the intermediate transfer body 75 by electric field formed in a transfer nip region by impression transfer bias to the intermediate transfer body 75 in a process in which a transfer nip part which the photo conductor 71 and the intermediate transfer body 75 touch is passed.

[0263]The surface of the intermediate transfer body 75 is cleaned after transfer of a toner image to a transfer material by necessity by the cleaning means 80 which can be detached and attached freely. When a toner image is on an intermediate transfer body, the cleaning means 80 is separated from an intermediate transfer body surface so that a toner image may not be disturbed.

[0264]Carry out a bearing in parallel to the intermediate transfer body 75, an undersurface part of the intermediate transfer body 75 is made to contact, a transfer means is allocated, and the transfer means 77 is a transfer roller or a transfer belt, and rotates to a clockwise rotation of an arrow with the same peripheral velocity as the intermediate transfer body 75. The transfer means 77 may be allocated so that the intermediate transfer body 75 may be contacted directly, and it may be arranged so that a belt etc. may contact between the intermediate transfer body 75 and the transfer means 77.

[0265]In the case of a transfer roller, let the main rodding 77b and the conductive elastic layer 77a in which the periphery was formed be basic constitution.

[0266]It is possible to use a common material as an intermediate transfer body and a transfer roller. Rather than a volume specific resistance value of an elastic layer of an intermediate transfer body, impressed electromotive force of transfer RORAHE can be reduced by setting up smaller a volume specific resistance value of an elastic layer of a transfer roller, and a good toner image can be formed on a transfer material, and coiling round to an intermediate transfer body of a transfer material can be prevented. It is preferred that especially a volume specific resistance value of an elastic layer of an intermediate transfer body is especially 10 or more times from a volume specific resistance value of an elastic layer of a transfer roller.

[0267]Hardness of an intermediate transfer body and a transfer roller is measured based on JIS K-6301. As for an intermediate transfer body used for this invention, it is preferred to comprise an elastic layer belonging to the range of 10 to 40 degrees, and on the other hand, its hardness of an elastic layer of a transfer roller is preferred, when what has a value of 41 to 80 degrees more firmly than hardness of an elastic layer of an intermediate transfer body prevents volume attachment of a transfer material to an intermediate transfer body. If hardness of an intermediate transfer body and a transfer roller becomes reverse, a crevice will be formed in the transfer roller side and it will be easy to generate coiling round of a transfer material to an intermediate transfer body.

[0268]The transfer means 77 distinguishes between the intermediate transfer body 75, uniform velocity, or peripheral velocity, and is rotated. A toner image on the intermediate transfer body 75 is transferred at the surface side of the transfer material 76 by impressing bias of frictional charge which a toner has, and reverse polarity to the transfer means 77 from a transfer bias means at the same time the transfer material 76 is conveyed between the intermediate transfer body 75 and the transfer means 77.

[0269]As construction material of a solid of revolution for transfer, the same thing as a charged roller can also be used, as a process condition of desirable transfer, contact pressure of a roller is 4.9 – 490 N/m (5 – 500 g/cm), and direct current voltage is $0.2\text{--}10$ kV.

[0270]For example, the conductive elastic layer 77b of a transfer roller is built with an elastic body about volume resistance 10^6 which distributed conducting materials, such as carbon, such as polyurethane and an ethylene-propylene-diene system ternary polymerization object (EPDM), – 10^{10} Ωcm . Bias is impressed to the rodding 77a by a constant voltage power supply. As bias conditions, $0.2\text{--}10$ kV is preferred.

[0271]Subsequently, the transfer material 76 is conveyed to the fixing assembly 81 which makes basic constitution a heating roller and this in which heating elements, such as a halogen heater, were made to build, and a pressurizing roller of an elastic body welded by pressure with thrust, and heat pressing fixing of the toner image is carried out by passing through between a heating roller and a pressurizing roller at a transfer material. A method established with a heater via a film may be used.

[0272]Next, a one component system developing method is explained. A toner of this invention can be applied to one ingredient of magnetism developing method, and the one-ingredient developing method like one ingredient of nonmagnetic developing method. One ingredient of magnetism developing method is explained referring to drawing 6.

[0273]In drawing 6, an approximate right half peripheral surface of the developing sleeve 83 always touches toner **** in the toner bottle 84, the toner T of the 83rd [about] page of the developing sleeve is the magnetism of the magnetic generation means 85 in a sleeve in a developing sleeve face, and/or adhesion maintenance of it is carried out by electrostatic force. Rotation of the developing sleeve 83 will form a magnetic toner layer of the sleeve side in a process in which a position of the regulating member 86 is passed, as the thin layer magnetic toner T1 of each part abbreviation uniform thickness. . Do electrification of magnetic toner mainly by frictional contact with a sleeve side accompanying rotation of the developing sleeve 83. The above-mentioned magnetic toner thin layer side on the developing sleeve 83 rotates to the latent-image-keeping object 87 side with rotation of the developing sleeve 83, and the developing area part A which is a closest-approach part of the latent-image-keeping object 87 and the developing sleeve 83 is passed. Magnetic toner of a magnetic toner thin layer by the side of the 83rd page of a developing sleeve flies in this passage process by a direct current impressed between the latent-image-keeping object 87 and the developing sleeve 83 by the bias applying means 96, a direct current by a volts alternating current, and an AC electric field, Between the 87th page of a latent-image-keeping object of the developing area part A and the 83rd page of developing sleeves (gap alpha) is moved reciprocally. Magnetic toner by the side of the developing sleeve 83 carries out shift adhesion selectively according to a potential pattern of a latent image on the surface of the 87th page of a latent-image-keeping object eventually, and the toner image T2 is formed one by one.

[0274]The developing area part A is passed, by carrying out re rotation of the developing sleeve face where magnetic toner was consumed selectively to toner **** of the toner bottle 84, re-supply of magnetic toner is received, the magnetic toner thin layer T1 page of the developing sleeve 83 is transported to the developing area part A, and a repetition developing process is performed.

[0275]The regulating member 86 as a toner thin layer-ized means used in drawing 6 is a doctor blade like a metal braid and a magnetic braid which sets a sleeve and a fixed gap and is arranged. Or metal, resin, and a roller made from ceramics may be used instead of a doctor blade.

[0276]Furthermore, an elastic blade (for example, 80 of drawing 7) and an elastic roller which contact the developing sleeve (toner support) surface by elastic force may be used as a toner thin layer-ized regulating member.

[0277]As a material which forms an elastic blade or an elastic roller, silicone rubber, urethane rubber, the synthetic resin elastic body; stainless steel like the rubber elastomer; polyethylene terephthalate like NBR, steel, and metal elastic bodies like phosphor bronze can be used. They may be those complexes. Preferably, a sleeve contact part has a rubber elastomer or a good resin elastic body.

[0278]An example in a case of using an elastic blade is shown in drawing 7.

[0279]Fixed holding of the base which is an elastic blade 80 upper-edge-part side is carried out to the developer container side, The elasticity of the elastic blade 80 is resisted, the lower edge part side is bent to a forward direction or an opposite direction of the developing sleeve 89, it changes into a state, and the inner surface side (a case of an opposite direction the outside surface side) of the elastic blade 80 is made to contact the surface of the developing sleeve 89

with moderate elastic press. According to such a device, to an environmental change, it is thin to nearby stability and a precise toner layer is obtained.

[0280]When using an elastic blade, since a toner welded to a sleeve and a blade surface, ***** excelled [toner / this invention] in a mold-release characteristic and frictional electrification nature is stable, it is used preferably.

[0281]Contact pressure of the braid 20 and the sleeve 19 has 0.1 or more kg/m of 0.5 – 12 kg/m still more preferably preferred in the case of one ingredient of magnetism developing method 0.3 to 25 kg/m preferably as a linear pressure of a sleeve bus direction.

[0282]The gap alpha of the latent-image-keeping object 88 and the developing sleeve 89 is set, for example as 50–500 micrometers.

[0283]Although it is most preferred that it is thinner than the gap alpha of the latent-image-keeping object 88 and the developing sleeve 89 as for thickness of a magnetic toner layer on the developing sleeve 89, a part may regulate thickness of a magnetic toner layer among many ears of magnetic toner which constitutes a magnetic toner layer by a case to such an extent that it touches the latent-image-keeping object 88.

[0284]The developing sleeve 89 rotates with 100 to 200% of peripheral speed to the latent-image-keeping object 88. Police box bias voltage by the bias applying means 86 is preferably good to use [of 0.1 kV or more / 0.2–3.0-kV] at 0.3–2.0 kV still more preferably at the peak to peak. 0.5–5.0 kHz of police box bias frequency [0–3.0 kHz 1–/of] is preferably used at 1.5–3.0 kHz still more preferably. The police box bias waveform can apply waveforms, such as a square wave, a sine wave, a sawtooth wave, and a chopping sea. Unsymmetrical AC bias from which positive and reverse voltage and time differ can also be used. It is also preferred to superimpose DC bias.

[0285]Next, an example of a developing method in a case of performing one ingredient of nonmagnetic development is explained, referring to drawing 8. 95 is a latent-image-keeping object and latent image formation is accomplished by an electro photography process means or an electrostatic recording means which is not illustrated. 94 is a developing sleeve and consists of a nonmagnetic sleeve like aluminum or stainless steel.

[0286]Although the developing sleeve 94 may use aluminum and a stainless rough pipe as it is, what sprayed globular form particles like a glass bead, and carried out rough [of the surface] uniformly preferably, and a thing which carried out mirror plane processing or a thing which carried out the coat by resin is good.

[0287]The toner T is stored in the hopper 91 and supplied to up to the developing sleeve (toner support) 94 by the toner application roller 92. As the toner application roller 92, a roller which comprises foam of porous elastomers (for example, flexible polyurethane foam etc.) is used preferably. Order or an opposite direction is made to rotate this roller to the developing sleeve 94 with relative velocity which is not 0, with toner supply to the developing sleeve 94 top, a toner (toner undeveloped negatives) after development on the developing sleeve 94 skins, and **** is also performed. Under the present circumstances, when supply and balance to strip off of a toner are taken into consideration, as for contact width (nip width) to the developing sleeve 94 of the toner application roller 92, 2.0–10.0 mm is preferred, and its 4.0–6.0 mm is more preferred.

Although stress is given to a toner and it becomes easy to produce weld of a toner, and adherence to increase of condensation by degradation of a toner or the developing sleeve 94, and the toner application roller 92, Since it excels in mobility and a mold-release characteristic and has durable stability, also in a development counter shown in drawing 9, this invention toner is used preferably. A brush roller which comprises nylon and a resin fiber like rayon may be used instead of the toner application roller 92. In the one-ingredient developing method which uses nonmagnetic monocomponent toner, a developing method shown in drawing 9 is very effective.

[0288]A toner supplied on the developing sleeve 94 is applied to a thin layer and homogeneity by the regulating member 93. The toner regulating member 93 of especially a method of carrying out pressure welding spreading of the toner on the developing sleeve 94 surface with an elastic blade or an elastic roller is preferred. As for an elastic blade or an elastic roller, it is preferred to use a

thing of construction material of a frictional electrification series suitable for a toner being charged in desired polarity. Silicone rubber, urethane rubber, a styrene butadiene rubber, etc. are preferred for the regulating member 93. An organic resin layer like polyamide, polyimide, nylon, melamine, melamine bridge construction nylon, phenol resin, fluororesin, silicone resin, polyester resin, urethane resin, styrene resin, and acrylic resin may be provided in the regulating member 93.

[0289]Contact pressure of this elastic blade or an elastic roller, and the developing sleeve 94, It is that 0.5 – 12 kg/m is effective and adjusts contact pressure to 0.1 – 25 kg/m preferably 0.1 to 25 kg/m as a linear pressure of a sleeve bus direction, and it becomes possible to become possible to unfold condensation of a toner effectively, and to start the amount of frictional electrifications of a toner in an instant.

[0290]Especially in a system which carries out the thin layer coat of the toner on the developing sleeve 94 with a braid, in one ingredient of nonmagnetic developing method, in order to obtain sufficient image concentration, the developing sleeve 94 rotates with 100 to 300% of peripheral speed to the latent-image-keeping object 95. It rotates with 120 to 250% of peripheral speed preferably.

[0291]It is preferred to make thickness of a toner layer on the developing sleeve 94 smaller than opposite opening length of the developing sleeve 94 and the latent-image-keeping object 95, and to form an alternating electric field in this opening. By impressing developing bias which superimposed a direct-current electric field for a police box electric field or a police box electric field on the developing sleeve 94 by the bias power supply 96, movement of a toner from the developing sleeve 94 to the latent-image-keeping object 95 top can be made easy, and also a good picture can be acquired.

[0292]As for this invention, it is preferred to give a mold-release characteristic to the photo conductor surface, and, as for an angle of contact over water on the surface of a photo conductor, it is preferred that it is 85 degrees or more. An angle of contact over water on the surface of a photo conductor is 90 degrees or more more preferably.

[0293]Having an angle of contact with the high photo conductor surface shows that it has a mold-release characteristic with the high photo conductor surface, and by this effect, it can decrease a toner amount of a transfer residue complementary remarkably, can reduce load in a cleaning process substantially, and can prevent generating of cleaning defect more certainly.

[0294]A toner amount of a transfer residue complementary can be remarkably decreased by having a mold-release characteristic with the high photo conductor surface, There is almost no protection from light by a transfer residual toner, and a negative ghost image can be prevented intrinsically, and recovering efficiency in a developing area of a transfer residual toner also improves at the time of development, and a positive ghost image is prevented.

[0295]Here, a generating mechanism of a ghost image is explained.

[0296]That especially protection from light by a transfer residual toner poses a problem, When repeated use of the photo conductor surface is carried out to a transfer material of one sheet (i.e., when length for a photo conductor round is shorter than the direction-of-movement length of a transfer material), in order that a transfer residual toner may carry out electrification, exposure, and development in the state of existing on a photo conductor, Since potential in a photo conductor surface part in which a transfer residual toner exists has not fallen enough and development contrast becomes insufficient, about reversal development, it appears on a picture as NEGAGOSUTO whose concentration is lower than the circumference.

[0297]On the other hand, if a cleaning effect of a transfer residual toner is insufficient at the time of development, on the photo conductor surface where a transfer residual toner exists, since a toner is developed, concentration will be higher than the circumference, and POJIGOSUTO will occur.

[0298]With composition of this invention, a ghost image of the above-mentioned explanation can be prevented intrinsically.

[0299]In an image formation method of this invention, when the photo conductor surface is

constituted considering a macromolecular binding agent as a subject, it is effective. For example, when providing a protective film which made resin a subject on (i) selenium and an inorganic photo conductor like an amorphous silicon, as a charge transport layer of a; (ii) functional discrete type organic photoreceptor, When it has a surface layer which has charge transport material and resin; the above protective layers may be provided on it at a (iii) pan. ** which uses a low thing of surface energy for the resin itself which constitutes ** film as a means to give a mold-release characteristic to such a surface layer and which adds an additive agent which gives ** water-repellency ** lipophilic property -- ** which makes powder state material which has a high mold-release characteristic, and is distributed is mentioned. ** If it carries out, attain by introducing a fluoride content group and a silicone content group into structure of resin. ** What is necessary is just to add a surface-active agent as an additive agent, if it carries out. ** If it carries out, using a compound containing a fluorine atom like poly ethylene tetrafluoride, polyvinylidene fluoride, and fluoridation carbon is mentioned.

[0300]An angle of contact over water on the surface of a photo conductor can be made into 85 degrees or more by these means. It is easy to produce degradation of a toner according [an angle of contact over water on the surface of a photo conductor] to durability at less than 85 degrees, and toner support.

[0301]Also especially in this, fluorine-containing resin like poly ethylene tetrafluoride or polyvinylidene fluoride is preferred. In this invention, when fluorine-containing resin is used as a mold-release characteristic granular material as a granular material of **, distribution to the outermost superficial layer is preferred.

[0302]What is necessary is just to make the outermost superficial layer distribute this granular material, if it is the organic photoreceptor which provides a layer which distributed this granular material in binder resin in the photo conductor outermost surface, or is constituted considering resin as a subject from the first in order to make the surface contain these granular materials, even if it does not newly provide a surface layer.

[0303]An addition to a surface layer of this granular material has one to 60 mass %, and preferred further 2 - 50 mass % to surface-layer gross mass. If less than 1 mass %, a toner of a transfer residue complementary will not fully decrease, cleaning efficiency of a transfer residual toner is not enough, either, and its ghost preventive effect is insufficient, and since membranous intensity will fall or incident light quantity to a photo conductor will fall remarkably if 60 mass % is exceeded, it is not desirable. About particle diameter of this granular material, 0.5 micrometer or less is preferably desirable 1 micrometer or less from a field of image quality. If larger than 1 micrometer, a piece of a line will worsen by dispersion of incident light, and practical use will not be borne.

[0304]Especially in the case of a contact electrification method an electrifying means makes charge members contact a photo conductor, this invention is effective. That is, if there is much remaining toner after cleaning, it will adhere to a direct electrification member which is a post process, and will cause poor electrification. Therefore, it is necessary to make it hard for there to be less quantity of remaining toner and to adhere compared with corona discharge to which an electrifying means does not touch a photo conductor.

[0305]One of the desirable aspects of a photo conductor used for this invention is explained below.

[0306]As a conductive base, Metal like aluminum or stainless steel; a barrel cylinder and a film of plastic; which has paper or a plastic; conductive polymer which a plastic; conductive particle which has a coated layer by aluminum alloy or an indium oxide tin oxide alloy was made to **** are used.

[0307]On these conductive bases, an under-coating layer may be provided for the purpose of covering of a defect, electric charge injectional improvement from a base, and protection to an electrical breakdown of a photosensitive layer on adhesive improvement in a photosensitive layer, coating nature improvement, protection of a base, and a base.

[0308]An under-coating layer Polyvinyl alcohol, Polly N-vinylimidazole, Polyethylene oxide, ethyl

cellulose, methyl cellulose, a nitrocellulose, It is formed with material of an ethylene-acrylic acid copolymer, a polyvinyl butyral, phenol resin, casein, polyamide, copolyamide, glue, gelatin, polyurethane, or an aluminum oxide. As for thickness of an under-coating layer, 0.1–3 micrometers 0.1–10-micrometer are usually preferably good.

[0309]A charge generating layer Azo pigment, phthalocyanine pigment, indigo system paints, It distributes, and coating of the charge generating material of mineral matter like perylene system paints, polycyclic quinone system paints, SIKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, thio pyrylium salt, triphenylmethane dye or selenium, or amorphous silicon is carried out to a suitable binder, or it is formed in it by vacuum evaporation. It is desirable when phthalocyanine pigment adjusts photo conductor sensitivity to sensitivity which suits this invention especially. It can choose from wide range bending resin as a binder, for example, polycarbonate resin, polyester resin, polyvinyl butyral resin, polystyrene resin, an acrylic resin, methacrylic resin, phenol resin, silicone resin, an epoxy resin, and vinyl acetate resin are mentioned. As for quantity of a binder contained in a charge generating layer, it is [below 80 mass %] preferably good that it is zero to 40 mass %. As for especially thickness of a charge generating layer, 0.05–2 micrometers is preferred 5 micrometers or less.

[0310]A charge transport layer receives an electric charge career from a charge generating layer under existence of an electric field, and has the function to convey this. A charge transport layer is formed by dissolving and carrying out coating of the charge transport material into a solvent with binding resin if needed, and the thickness is generally 5–40 micrometers. As charge transport material, to a main chain or a side chain, biphenylene, anthracene, A bilene and a polynuclear aromatic compound like phenanthrene; nitrogen ring type compound; hydrazone compound; styryl compound; selenium; selenium tellurium; amorphous silicon; sulfuration KADONIUMU like Indore, carbazole, oxadiazole, and pyrazoline is mentioned.

[0311]As binding resin which distributes these charge transport material, Polycarbonate resin, polyester resin, polymethacrylic acid ester, polystyrene resin, an acrylic resin, and resin like polyamide resin; organic photoconductivity polymer like poly-N-vinylcarbazole and polyvinyl anthracene is mentioned.

[0312]A protective layer may be provided as a surface layer. As resin of a protective layer, a hardening agent of polyester, polycarbonate, an acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, or these resin is independent, or is put together two or more sorts, and is used.

[0313]Conductivity mark particles may be distributed in resin of a protective layer. Metal or a metallic oxide is mentioned as an example of a conductive particle. Preferably, there is an ultrafine particle of a zinc oxide, titanium oxide, tin oxide, antimony oxide, indium oxide, bismuth oxide, tin-oxide tunic titanium oxide, tin tunic indium oxide, antimony tunic tin oxide, or zirconium oxide. These may be used independently, or may mix and use two or more sorts. When making a protective layer distribute particles generally, in order to prevent dispersion of incident light by a particulate material, it is required for the particle diameter of particles to be smaller than wavelength of incident light, and it is preferred that it is 0.5 micrometer or less as conductivity distributed by protective layer and particle diameter of an insulating particle. Content in inside of a protective layer has preferred 2 – 90 mass % to protective layer gross mass, and its 5 – 80 mass % is more preferred. As for thickness of a protective layer, 0.1–10 micrometers is preferred, and its 1–7 micrometers are more preferred.

[0314]Coating of a surface layer can be performed by spray coating, beam-coating or osmosis (dipping) coating a resin dispersant.

[0315]I hear that a developer and the photo conductor surface touching and a reverse developing method are used as conditions for a desirable developing process of being used for this invention, and it is. When using a two-ingredient magnetic brush developing method, a ferrite, magnetite, iron powder, or a thing that coated them with an acrylic resin, silicone resin, a fluoro-resin, etc. is used as the career. At this time, at the time of development or a blank before and behind development, bias of a direct current or an alternating current component is impressed, and it is controlled by potential which can collect toners of the emainder on development and a photo

conductor. At this time, a dc component is located between bright section potential and dark space potential.

[0316]In the case of an one-ingredient developer, toner support is carried out and a method of contacting a toner layer which coated and formed a toner in the elastic roller surface on the photo conductor surface is also used using an elastic roller. At this time, toners may be magnetic or nonmagnetic any and it becomes important that the photo conductor surface touches a toner layer. Although toner support touches the photo conductor surface substantially, this means that this toner support touches the photo conductor surface, when a toner layer is removed from toner support. In order to acquire a picture without an edge effect via a toner layer by an electric field committed between elastic rollers which counter the photo conductor surface and the photo conductor surface at this time, the elastic roller surface or the neighborhood of the surface has potential, and there is the necessity of having an electric field between the photo conductor surface and the toner support surface. For this reason, a method of maintaining an electric field or providing an insulating layer of a thin layer in a surface layer of a conductive roller can also be used, rheostatic control of the India rubber of an elastic roller being carried out to a middle resistance field, and preventing a flow with the photo conductor surface. Composition which provided a conductive layer in the inner surface side which does not counter the photo conductor surface of a conductive resin sleeve which covered with an insulating material the outside surface side which counters the photo conductor surface of a conductive roller, or an insulating sleeve is also possible. Composition which made a photo conductor flexible like a belt using a rigid body roller as toner support is also possible. As electrical resistance of the developing roller 29, the range of $10^2 - 10^9 \Omega$ is preferred as toner support.

[0317]Electrical resistance of a developing roller is measured by the following methods. That is, the aluminum roller 131 16 mm in diameter and the developing roller 132 are made to contact by the contact load 4.9N (500g), as shown in drawing 25, and this aluminum roller 131 is rotated by 2rps. Next, direct current voltage of $V_1=400V$ is impressed to the developing roller 132. Voltage V_2 of the both ends is measured arranging the variable resistor R and adjusting resistance of this variable resistor R to the ground side according to the developing roller 132, and electrical resistance of the developing roller 132 is computed by computing a current value.

[0318]It may be rotating in the move direction and the direction of the photo conductor surface, and a developing roller surface which supports the toner when an one-ingredient contact development method is used may be rotating to an opposite direction. When the rotation is the direction, it is desirable that it is quicker than 100% to peripheral speed of a photo conductor at a peripheral-speed ratio. Imaging quality is bad in it being 100% or less. The more a peripheral-speed ratio increases, the more, there is much quantity of a toner supplied to a development part, desorption frequency of a toner increases to a latent image, an unnecessary portion fails to be scratched and a picture faithful to a latent image is acquired by repetition of being given to a required portion. Specifically, it is preferred that movement speed of the toner support surface is the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed on the surface of a photo conductor.

[0319]Hereafter, a transfer process applicable to an image formation method of this invention is explained concretely.

[0320]In a transfer process, it is preferred to use a contact transfer system which carries out electrostatic image transfer of the toner image to a transfer material, making a transfer means contact the photo conductor surface via a transfer material. It is good that it is more than a linear pressure of 2.9Ns (3g/(cm))/m preferably as contact pressure to the photo conductor surface of a transfer means, and it is good that it is 9.8 - 490 N/m (10-500g/(cm)) more preferably. Since generating of a conveyance gap of a transfer material and inferior transfer takes place that a linear pressure as contact pressure is less than 2.9 N/m (3 g/cm) easily, it is not desirable. When contact pressure is too high, degradation of the photo conductor surface and adhesion of a toner are caused, and it comes to produce toner fusion on the surface of a photo conductor as a

result.

[0321]As a transfer means in a contact transfer process, a device which has a transfer roller or a transfer belt is used. A transfer roller has a conductive elastic layer which covers rodding and rodding at least, and a conductive elastic layer is made from urethane which distributed conductivity mark particles like carbon, or an elastic body about volume resistance 10^6 like EPDM – 10^{10} ohm-cm.

[0322]In an image forming device of as [whose surface of a photo conductor is an organic compound], this invention is used especially effectively. That is, since the adhesive property with binding resin contained in particle toner is higher than other photo conductors which used an inorganic material when an organic compound forms a surface layer of a photo conductor, it has the technical technical problem that it is in a tendency for transfer nature to fall more. Therefore, an effect by high transfer nature by a toner used by this invention becomes more remarkable.

[0323]As surface material of a photo conductor concerning this invention, although silicone resin, a vinylidene chloride, ethylene-VCM/PVC, styrene acrylonitrile, styrene-methylmethacrylate, styrene, polyethylene terephthalate, polycarbonate, etc. are mentioned, for example, It is not limited to these and a copolymer, a blended body, etc. between other monomers or the above-mentioned binding resin can be used.

[0324]In this invention, a diameter is especially used effectively to an image forming device which has a photo conductor of the shape of a drum of a byway of 50 mm or less. That is, it is for concentration of a pressure in a contact part of a contact-carrying member in the same linear pressure to take place easily in the case of a photo conductor drum of a byway. Although it is thought that a belt photo conductor also has the same phenomenon, curvature radius of this invention in a contact part is effective also to an image forming device which used a photo conductor belt of 25 mm or less.

[0325]In this invention, in order to perform high electrification grant to a toner, it is still more desirable to control the total electrification quantity of a toner when developing negatives. Therefore, as for the surface of toner support concerning this invention, it is preferred to be covered with a resin layer which distributed a conductive particle and/or lubricant.

[0326]As an electrifying method, a publicly known corona-electrical-charging method called corotron or scorotron is used, and also a method using pin electrodes can be used. A contact electrification method charged by making charge members contact the photo conductor surface at ** can be used similarly.

[0327]Especially in the case of a contact electrification method an electrifying means makes charge members contact the photo conductor surface, in this invention, it is effective. That is, compared with non-contact corona discharge to which an electrifying means does not touch the photo conductor surface, a contact electrification method tends to produce degradation of the photo conductor surface, and has the technical technical problem that there is an increase in a transfer residual toner due to a fall of transfer nature in the direction severe to cleaning nature from a durable viewpoint. Therefore, an effect by high transfer nature used by this invention becomes more remarkable.

[0328]As a desirable process condition when a charged roller is used as a contact electrification member, Contact pressure of a charged roller 4.9 to 490 N/m (5 – 500 g/cm) more preferably, It is $2 \times V_{th}(V)$ when it was 9.8–392Ns (10 – 400 g/cm)/m, impression of direct current voltage was good in order to arrange the polarity of a transfer residual toner with the same polarity as photo conductor electrified polarity further and to make recovery in the time of development easy, but what superimposed a volts alternating current on direct current voltage is used. [Firing potential (V) in V_{th} ; direct-current impression] It is preferred to superimpose a volts alternating current which has the voltage between peaks of the following on direct current voltage.

[0329]As other contact electrification members, there are a method of using an electrifying blade, and a method of using a conductive brush. These contact electrifying means are effective in high tension becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0330]In the case of a roller or a braid, as a contact electrification member, the conductive metal; carbon dispersion resin; metal or metallic-oxide dispersion resin like iron, copper, and stainless steel is used as a conductive base. In the case of a braid, as the shape, it can use rod form and tabular. As composition of an elastic roller, what provided an elastic layer, a conductive layer, and a resistive layer on a conductive base is used.

[0331]As an elastic layer, chloroprene rubber, polyisoprene rubber, EPDM rubber, Sponge which is polyurethane rubbers, epoxy rubber and rubber like isobutylene isoprene rubber, or a sponging object. It can form by a thermo-plastics elastomer like a styrene butadiene thermo-plastics elastomer, a polyurethane system thermo-plastics elastomer, a polyester system thermo-plastics elastomer, and an ethylene-vinyl acetate thermo-plastics elastomer.

[0332]Volume resistivity is preferred and, as for a conductive layer, it is [below 10^7 omega-cm] good that they are $10^1 - 10^6$ omega-cm more preferably. As a conductive layer, a metal evaporated film, conductive particle dispersion resin, conductive resin, etc. are used, for example. As an example, aluminum, indium, nickel, copper, and vacuum evaporation film; carbon of a conductive metal like iron, A conductive particle like aluminum, nickel, and titanium oxide Urethane, Conductive particle dispersion resin distributed in polyester, a vinyl acetate vinyl chloride copolymer, and resin like poly methyl methacrylate; Quarternary-ammonium-salt content poly methyl methacrylate, Polyvinyl aniline, polyvinyl pyrrole, polydiacetylene, and conductive resin like polyethyleneimine are mentioned.

[0333]As for a resistive layer, it is good that volume resistivity is a layer of $10^6 - 10^{12}$ omega-cm. As a resistive layer, semiconductance resin or conductive particle distribution insulating resin can be used. As semiconductance resin, ethyl cellulose, a nitrocellulose, methoxymethyl-ized nylon, ethoxymethyl-ized nylon, copolyamide, polyvinylhydrin, or casein is used, for example. As conductive particle dispersion resin, what distributed a conductive particle of **** of carbon, aluminum, indium oxide, and titanium oxide in small quantities in urethane, polyester, a vinyl acetate vinyl chloride copolymer, and insulating resin like poly methyl methacrylate is mentioned, for example.

[0334]That by which a conductive brush as a contact electrification member made textiles generally used distribute a conducting material, and resistance adjustment was carried out is used. As textiles, it is usable in textiles generally known, for example, nylon, an acrylic, rayon, polycarbonate, or polyester is mentioned. As a conducting material, are usable in a conducting material generally known. For example, copper, nickel, iron, aluminum, gold, and a conductive metal like silver; oxide [of a conductive metal like iron oxide, a zinc oxide tin oxide, antimony oxide, and titanium oxide]; or electric conduction powder like carbon black is mentioned. A surface treatment may be performed for the purpose of hydrophobing and resistance adjustment if needed to these conducting materials. When using it, it chooses and uses in consideration of dispersibility and productivity with textiles.

[0335]Thickness of textiles as shape of a conductive brush 1-20 deniers (fiber diameter of about 10-500 micrometers), As for the length of textiles of a brush, 1-15-mm things are used, and, as for brush density, 10,000-300,000 things (per square meter 1.5×10^7 - a 4.5×10^8 book grade) per 1 square I 7 NCHI are used preferably.

[0336]An image formation method of this invention 6 is explained referring to an accompanying drawing.

[0337]Drawing 22 is a figure showing typically an image forming device which has the process cartridge from which a cleaning unit which has a cleaning member like a cleaning blade was removed as an example of an example of an image formation method of this invention 6.

[0338]The photo conductor 36 is charged with the charged roller 31 which is a contact electrifying means, an image region is exposed by the laser beam 40, and an electrostatic latent image is formed. The toner 30 stored by the development counter 32 is applied on the toner support 34 with the toner application roller 35 and the spreading braid 33, A toner layer on the toner support 34 is contacted on the surface of the photo conductor 36, an electrostatic latent

image on the photo conductor 36 is developed with a reversal development, and a toner image is formed on the photo conductor 36. DC bias is impressed to the toner support 34 at least by the bias applying means 41. To up to the recording material 38 as a transfer material conveyed, a toner image on the photo conductor 36. It is fixed to a toner image which was transferred by the transfer roller 37 which is the transfer means to which bias is impressed by the bias applying means 42, and was transferred on a recording material by a heat pressing fixing means 43 to have a heating roller and a pressurizing roller.

[0339]A transfer residual toner on the photo conductor 36 after a transfer process is conveyed to a place of the charged roller 31, without going via a cleaning process by a cleaning member like a braid cleaning means. The photo conductor 36 which has a transfer residual toner is again charged with the charged roller 31, and an electrostatic latent image is formed by exposure of the laser beam 40 after electrification. Recovery to the toner support 34 of a transfer residual toner is performed with development of an electrostatic latent image according [the photo conductor 36 which has a transfer residual toner] to a toner on the toner support 34. A toner image on the photo conductor 36 after a development simultaneous cleaning process is transferred by the transfer roller 37 on the recording material 38 conveyed. The photo conductor 36 after a transfer process is again charged with the charged roller 31, and the same process as henceforth is carried out repeatedly.

[0340]In a reverse developing method, as a desirable developing condition for carrying out development simultaneous cleaning, It is good for dark space potential on the surface of a photo conductor (V_d), bright section potential (V_1), and DC bias (V_{DC}) impressed to toner support to set up satisfy a relation of $V_d - V_{DC} > V_1 - V_{DC}$. more -- desirable -- a value of $V_d - V_{DC}$ -- a value of $V_1 - V_{DC}$ -- 10 -- the one larger [V or more] is good.

[0341]Drawing 15 shows other examples of an image forming device which a toner which contributed to development from a developing sleeve can skin in addition to supply of a toner to a developing sleeve as toner support, and can perform **** more smoothly.

[0342]In drawing 15, 1 is a photoconductive drum and the primary charging roller 2 which is a contact electrifying means, the development counter 8 which is developing means, the transfer electrification roller 21 which is contact transfer means, and the register roller 19 are formed in the circumference. And the photoconductive drum 1 is charged for example, in -700V with the primary charging roller 2. Direct current voltage of impressed electromotive force by the bias applying means 5 is for example, -1350V. And it is exposed by irradiating the photoconductive drum 1 with the laser beam 7 with the laser generator 6, and a digital electrostatic latent image is formed. An electrostatic latent image on the photoconductive drum 1 is developed by the development counter 8 with the nonmagnetic monocomponent toner 15, and is transferred on the recording material 20 via the recording material 20 as a transfer material by the transfer roller 21 by which bias voltage is impressed to the photoconductive drum 1 by the contacted bias applying means 24. The recording material 20 which carried the toner image 26 is carried to the heat pressing fixing assembly 27 which has the heating roller 28 and the pressurizing roller 29 with the transportation belt 25, and it is fixed to it on the recording material 20.

[0343]The charged roller 2 makes basic constitution the main rodding 4 and the conductive elastic layer 3 in which the periphery was formed.

[0344]As the development counter 8 is shown in drawing 19, a toner layer on the developing sleeve 9 as toner support contacts the photoconductive drum 1, and a developing sleeve as toner support which consists of the elastic roller 9 which has the rodding 10 and the elastic layer 11 to which bias is impressed by the bias applying means 18 is allocated. In the development counter 8, the rodding 13 to which bias is impressed by the bias applying means 17, and the toner application roller 13 which has the elastic layer 14 are allocated. A toner amount (toner layer thickness) which the toner regulating blade 16 is allocated and is conveyed in a developing area with contact pressure to the developing sleeve 9 of the toner regulating blade 16 as a member which regulates a toner amount conveyed by adhering to the developing sleeve 9 is

controlled. In a developing area, developing bias of a direct current is impressed to the developing sleeve 9 at least, and a developing sleeve top toner layer contacts the photoconductive drum 1 surface, is transferred on the photoconductive drum 1 according to an electrostatic latent image, and forms a toner image.

[0345]In order to carry out development simultaneous cleaning, bright section potential of the photoconductive drum 1 is 0–250V, When dark space potential is 300–1000V, supply bias voltage impressed by the bias applying means 17 is 100–900V, and it is preferred that developing bias voltage impressed by the bias applying means 18 is 100–900V. Supply bias voltage impressed by the bias applying means 17, Since the one larger 10–400v skins in an absolute value from the developing sleeve 9 of supply and nonmagnetic toner to the developing sleeve 9 of the nonmagnetic toner 15 and **** is smoothly performed rather than developing bias voltage impressed by the bias applying means 18, it is desirable.

[0346]What (a hand of cut is the direction) the mutual surface moves to a counter direction as an arrow shows the toner application roller 12 to a hand of cut of the developing sleeve 9 is preferred at supply and a point to strip off of nonmagnetic toner.

[0347]In an image forming device shown by above-mentioned drawing 15, an image formation method of a type which transfers directly a toner image formed on image support not using an intermediate transfer body to a recording material is adopted.

[0348]Next, a toner image which performed 1st transfer to an intermediate transfer body as a transfer material, and was transferred on an intermediate transfer body in a toner image formed on image support is explained about an image formation method which performs 2nd transfer to a recording material using an image forming device shown in drawing 18.

[0349]In drawing 18, surface potential is given on the photo conductor drum 51 with the charged roller 52 which opposes and carries out contact rotation to the photo conductor drum 51 as image support, and an electrostatic latent image is formed by the exposure means 53. An electrostatic latent image is developed by the development counters 54, 55, 56, and 57 of an one-ingredient contact development method with a toner of four colors of magenta toner, a cyanogen toner, yellow toner, and black toner, and a full color toner image is formed. At the time of development, when any one of each of the development counters 54, 55, 56, and 57 moves, In contact with the surface of the photo conductor drum 51, development is performed for toner support of a development counter, and when a development counter moves to the original position again after development, toner support estranges from the surface of the photo conductor drum 51. This operation is repeated 4 times for every development counter. This toner image is transferred on the intermediate transfer material 58 for every 1sshiki, and a multi toner image is formed by being repeated two or more times.

[0350]What has the elastic layer (for example, nitril butadiene rubber) which the intermediate transfer body 58 made distribute enough an electric conduction grant member, for example, carbon black, a zinc oxide, tin oxide, silicon carbide, or titanium oxide on what a drum-like thing was used and stretched an attachment component to a peripheral face, and a substrate is used. An intermediate transfer body of belt shape may be used.

[0351]As for the intermediate transfer body 58, it is preferred to comprise a thing of the shape of a drum in which hardness formed in the surface of the support member 59 has the elastic layer 60 of 10 to 50 degrees (JIS K-6301), and a case of a transfer belt by a support member with the elastic layer 60 which has this hardness by a transfer section to a transfer material (recording material).

[0352]Transfer current is acquired because transfer to the intermediate transfer body 58 from the photo conductor drum 51 gives bias on the rodding 59 as a support member of the intermediate transfer body 58 from the power supply 66, and transfer of a toner image is performed. Corona discharge from an attachment component or the back of a belt and roller electrification may be used.

[0353]Package transfer of the multiplex toner image on the intermediate transfer body 58 is carried out by the transfer means 61 on the recording material S. A contact electrostatic image

transfer means by which a transfer means used a corona-electrical-charging machine, a transfer roller, and a transfer belt is used.

[0354]When the recording material S passes a contact nip part of the fixing roller 68 of the heat fixing device 70 and the pressurizing roller 69 which have the fixing roller 68 as a fixing member which has the heating body 67 inside, this fixing roller 68, and the pressurizing roller 69 to weld by pressure, the recording material S which has a toner image, Fixing of a toner image is performed to the recording material S.

[0355]A toner containing carbon black used by this invention is used for one development counter chosen from the development counters 54, 55, 56, and 57 of the above-mentioned image forming device as black toner, and color toner of a chromatic color of three colors is used for the three remaining development counters. and -- black toner used by this invention combines color toner of a chromatic color -- formation of a color picture or a full color image -- or it is used for formation of a monochrome picture only with black toner.

[0356]In an image forming device in drawing 18, recovery cleaning of the toner which it moves to a position in which development of the development counter 54 is possible, development is performed, and a developed toner image is transferred by the intermediate transfer body 58, and remains on the surface of the photo conductor drum 51 after this 1st transfer is carried out with the development counter 54. If a toner which remains on the surface of the photoconductive drum 51 is recovered by the development counter 54, after the development counter 54 moves, it returns to the original position and then the development counter 55 moves to a position in which development is possible, it will operate like the development counter 54, and will act similarly one by one about the development counters 55 and 56. 65 is a cleaner (the 2nd cleaning means) which has the cleaning member 64 for removing a toner which remains on the surface of the intermediate transfer body 58 after the 2nd transfer.

[0357]An image formation method using a two-ingredient contact development method is explained using drawing 20 and 21.

[0358]Drawing 20 explains an image forming device using a development counter which uses a binary system developer for magnetic brush development which was used in the example mentioned later and which was used as an example of an example of an image formation method of this invention 6 with a figure shown typically.

[0359]The electrifying brush roller 75 (a nylon fiber was made to distribute carbon black, and resistance adjustment was carried out, and) which is an electrifying means of the photo conductor 72 in drawing 20In the length of textiles of 6 deniers and a brush, thickness of textiles 3 mm and brush density 100,000 per square inch. Rotation is contacted to the photo conductor 72 at 120% of peripheral speed, bias application is carried out at photo conductor rotation and an opposite direction, it is charged, and an electrostatic charge latent image is formed in the photo conductor 72 by the exposure 76 (600dpi, binary) by a laser beam. A magnetic brush formed with a binary system developer which has a toner and a magnetic carrier on the developer support 71 of the development counter 85 is contacted to the photo conductor 72, an electrostatic charge latent image of the photo conductor 72 is developed with a reversal development, and a toner image is formed.

[0360]DC bias is impressed to the developer support 71 at least by a bias applying means (as setting out and an alternating current component, 1.8 kV is impressed so that development contrast may be set to 500V as a dc component).

[0361]A toner image on the photo conductor 72 to the recording material 74 as a transfer material conveyed. It is transferred with the transfer corona-electrical-charging machine 73 (it is non-contact in the photo conductor 72) which is a transfer means, and the recording material 74 is fixed to a toner image on the recording material 74 by a heat pressing fixing means to have the heating roller 77 which includes the heater 78, and the pressurizing roller 79. A transfer residual toner on the photo conductor 72 after a transfer process does not go via a cleaning process. The photo conductor 72 discharged by the IRESU exposure 81 is again charged with the electrifying brush roller 75, and forms an electrostatic charge latent image by the exposure 76. Recovery to

the developer support 71 of a transfer residual toner is performed with development of an electrostatic charge latent image according [the photo conductor 72 which has a transfer residual toner] to a magnetic brush on the developer support 71. A toner image on the photo conductor 72 after a development simultaneous cleaning process is transferred with the transfer corona-electrical-charging machine 73 on the recording material 74 conveyed, the photo conductor 72 after a transfer process is discharged by the IRESU exposure 81, and is again charged with the electrifying brush roller 75, and the same process as henceforth is carried out repeatedly.

[0362]An enlarged drawing of a developing section of drawing 20 is shown in drawing 21. In drawing 21, it is in contact with the photo conductor 72 and a magnetic brush currently formed with the binary system developer 90 on the developer support 71.

[0363]The developer support 71 comprises aluminum and a non-magnetic material like SUS316, for example. the developer support 71 makes a right approximately-half peripheral surface rush into an oblong opening formed in a container longitudinal direction into the development counter 85, a direction [lower left] wall of the development counter 85 is exposed out of a container, and the bearing of the rotation of a left side semicircle side is made free to it, it is installed horizontally in it, it appears in it, and it is in it, and is rotated to an arrow direction.

[0364]It is a fixed permanent magnet (magnet) as a fixed field system generating means which inserted into the developer support 71 and carried out positioning maintenance at a positional attitude of a graphic display, and even if the developer support 71 rotates, fixed holding of this magnet 94 is carried out to a position and a posture of a graphic display as it is. This magnet 94 has the magnetic poles 92, 95, and 96 of a n pole, and has 5 of the magnetic poles 91 and 93 of the south pole magnetic poles. The magnet 94 may be replaced with a permanent magnet and may allocate an electromagnet.

[0365]83 is a nonmagnetic braid as a developer regulating member which fixed a base to a container side wall, for example, as shown in a cross section way figure, it carries out bending of SUS316 to the upper limb side of a developer supply machine opening which allocated the developer support 71 at L type.

[0366]84 is the magnetic carrier limited member which contacted the upper surface to the undersurface side of the nonmagnetic braid (developer regulating member) 83, and used a front end surface as a developer slideway. A portion constituted by the nonmagnetic braid 83, the magnetic carrier return member 84, etc. is a restricting part.

[0367]90 is a developer layer which has a toner and a magnetic carrier. 86 is nonmagnetic toner.

[0368]97 is a toner replenishment roller which operates according to an output obtained by a toner density detection sensor (un-illustrating). As a sensor, a volume detection method of a developer, a piezoelectric element, an inductance variation detector element, antenna system using police box bias, and a method that detects optical density can be used. The nonmagnetic toner 86 is supplied by rotation or a stop of this roller. A fresh developer with which the toner 86 was supplied is mixed and agitated, being conveyed by the developer transportation roller 87. Therefore, TORIBO grant is performed to a toner supplied during this conveyance. In longitudinal direction both ends of a development counter, it cuts and lacks with a board with 88 ends, and a fresh developer conveyed on the screw 87 in this portion wins popularity to the screw 89, and is passed to it.

[0369]The N magnetic pole 96 is a conveyance pole. Recovered developers after development are collected in a container, and a developer in a container is further conveyed to a restricting part.

[0370]In the N magnetic pole 96 neighborhood, a fresh developer conveyed on the screw 89 approached and provided in the developer support 71 and a recovered developer after development are exchanged.

[0371]An end of the nonmagnetic braid 83 and the distance d with the 1st page of developer support were 400 micrometers. A setting range of desirable d is 100-900 micrometers. If this distance is smaller than 100 micrometers, get a carrier particle blocked in the meantime, and it

tends to produce nonuniformity in a developer layer, and a developer required to perform good development cannot be applied, but only a developed image with much nonuniformity with thin concentration may be obtained. Developer quantity which will be applied to up to the developer support 71 on the other hand if this distance is larger than 900 micrometers increases, and predetermined developer layer thickness cannot be regulated, Magnetic particle adhesion in latent image support increases, and circulation of a developer and development regulation by the developer limited member 84 become weaker, TORIBO of a toner runs short and there is a tendency to fogging-come to be easy.

[0372]It is preferred to enlarge thickness of a developer layer on the developer support 71 a little rather than opposite gap distance of the developer support 71 and the photo conductor 72. This distance was set as 400 micrometers. Preferably, it is good to set it as 50–800 micrometers.

[0373]A valuation method of the various physical properties of a toner is explained below.

[0374]As a measurement measuring device of particle size distribution of a toner, Coulter counter TA-II or the KORUTAMARUCHI sizer II (made by a coal tar company) is used. An electrolysis solution prepares a NaCl aqueous solution about 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method, a surface-active agent (preferably alkylbenzene sulfonates) is added into said 100–150 ml of electrolytic water solutions, 0.1–5 ml is added as a dispersing agent, and 2–20 mg of test portions are added further. An electrolysis solution suspended in a sample performs distributed processing for about 1 to 3 minutes with an ultrasonic dispersion machine, and it computes volume distribution and number distribution of a toner by measuring volume and the number of particle toner for every channel with said measuring device, using a 100-micrometer aperture as an aperture. And it asks for a weight average particle size (D4) (let the median of each channel be a central value for every channel) of a toner of a weight reference searched for from volume distribution of particle toner.

[0375]As a channel, 2.00–2.52micrometer;. 2.52–3.17micrometer;. 3.17–4.00micrometer;. 4.00–5.04micrometer;. 5.04–6.35micrometer;. 13 6.35–8.00 micrometers; 8.00–10.08 micrometers; 10.08–12.70 micrometers; 12.70–16.00 micrometers : 16.00–20.20 micrometers; 20.20–25.40 micrometers; 25.40–32.00 micrometers; 32–40.30 micrometers channels are used.

[0376]The coefficient of variation A in number distribution of particle toner is computed from a following formula.

[0377]Coefficient-of-variation $A = [S/D1] \times 100$ [S shows a standard deviation value in number distribution of particle toner among a formula, and D1 shows number average particle diameters (micrometer) of particle toner.]

[0378]After measurement environment electrification quantity of electrification quantity of a toner in each environment neglects a toner and a career under each environmental condition one whole day and night, it is measured by the following methods.

[0379]For example, based on the blowing off method, the amount of frictional electrifications of a toner is measured under ordinary temperature normal relative humidity (23 **/60%RH), an elevated temperature / highly humid (30 **/80%RH) and low temperature / environment [being damp (15 **/10%RH)].

[0380]Drawing 1 is an explanatory view of a device which measures TORIBO charge quantity of a toner. First, a mixture of the mass ratio 1:19 of a toner which is going to measure the amount of frictional electrifications to the metal measuring vessels 2 which have the screen 3 of 500 meshes in a bottom, and a career is put into a bottle made from polyethylene of 50–100-ml capacity, It shakes by a hand for 5 to 10 minutes, these about 0.5–1.5 g of mixtures (developer) are put in, and it covers with the metal lids 4. Mass of the measuring vessel 2 whole at this time is made into **** W1 (g). Next, in the suction machine 1 (a portion which touches the measuring vessel 2 is an insulator at least), it draws in from the suction opening 7, the air-capacity control valve 6 is adjusted, and a pressure of the vacuum meter 5 is set to 250mmAq. In this state, suction is performed for 2 minutes preferably enough, and suction removal of the toner is carried out. Potential of the electrometer 9 at this time is set to V (bolt). 8 is a capacitor and sets

capacity to C (micro F) here. Mass of the whole measuring vessel after suction is made into **** W2 (g). The amount (mC/kg) of frictional electrifications of this toner is calculated like a lower type.

[0381]

[Equation 5]

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

[0382]The amount of frictional electrifications of the toner on the measurement developing sleeve of the amount of frictional electrifications of the toner on a developing sleeve is calculated using the suction type FARA day gauge method.

[0383]This suction type FARA day gauge method can calculate the mass of the toner which pushed that outer case against the developing sleeve surface, attracted the toner on the definite area on a developing sleeve, extracted in the filter of the container liner and drew in from the mass increment of the filter. By measuring the charge quantity accumulated in the container liner electrostatically shielded from the outside simultaneously with it, it is the method that the amount of frictional electrifications of the toner on a developing sleeve can be calculated.

[0384]

[Example]It was kept warm at 65 ** for 60 minutes, having thrown 0.1 M- Na_3PO_4 solution 135 mass part and 130 mass parts of 1 M-HCl solution into ion-exchange-water 13000 mass part in <Example 1> reaction vessel, and N_2 -purging them to it. Agitating at 12000 rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry), batch loading of the 1.0 M- CaCl_2 solution 80 mass part was carried out, and the drainage system medium containing the calcium phosphate salt of pH=5.8 was prepared.

[0385]

- styrene 15 mass part 165 mass parts and n-butyl acrylate (terephthalic acid-propylene oxide denaturation bisphenol A.) 35 mass parts and colorant (copper phthalocyanine pigment) 13 mass parts and di-t-butylsalicylic acid metallic compounds 1 mass part and polyester resin The acid value 15, the peak molecular weight 6000

- Ester system wax (release agent No.5) 30 mass parts and cross linking agent (diethylene-glycol dimethacrylate) 0.5 mass part[0386]The above-mentioned material was kept warm at 65 ** in another container, TK method homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, and it dissolved and decomposed uniformly at 12000 rpm. The polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 mass part were dissolved in this, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0387]The above-mentioned polymerization nature monomer composition was thrown in in said drainage system medium in a reaction vessel, under 65 ** and an N_2 purge, it agitated for 3 minutes at 10000 rpm by TK type homomixer, and the polymerization nature monomer composition was corned. Then, agitating by a paddle impeller, temperature up was carried out to 90 more **, and it was made to react at 70 ** for 2 hours for 6 hours.

[0388]After having cooled the reaction vessel after the end of a polymerization reaction, adding chloride and dissolving a calcium phosphate salt, filtration, rinsing, and desiccation were carried out and cyanogen particle toner was obtained. When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0389]Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 6.9 micrometers.

[0390]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-

of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0391]As a <Example 2> cross linking agent, polyethylene glycol dimethacrylate ($n=4$ of the formula 1) 0.8 mass parts, Magenta toner was obtained like Example 1 except having changed pH of 10 and a drainage system medium into 6.5, and having changed [the wax] colorant into dimethyl Quinacridone for the acid value of release agent No.1 and polar resin. When the section of this magenta toner particle was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0392]Magenta toner particle 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the magenta toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained magenta toner was 7.2 micrometers.

[0393]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this magenta toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of magenta toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0394]Yellow toner was obtained like Example 1 except having changed <Example 3> colorant into the C.I. pigment yellow 17, and having changed the acid value of polar resin into 10. When the section of this yellow toner particle was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by crust resin as shown in drawing 2.

[0395]Yellow toner particle 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the yellow toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained yellow toner was 7.0 micrometers.

[0396]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this yellow toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of yellow toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0397]As a <Example 4> cross linking agent, black toner was obtained like Example 1 except having changed 1.0 mass parts and a wax into release agent No.3, and having changed colorant into carbon black for polyethylene glycol dimethacrylate ($n=9$ of the formula 1). When the section of this black toner particle was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0398]Black toner particle 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the black toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained black toner was 6.5 micrometers.

[0399]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this black toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of black toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0400]The cyanogen toner was obtained like Example 1 except having changed <Example 5> wax into release agent No.3, and having changed polar resin into the styrene methacrylic acid copolymer ($M_w=50000$, acid value $=20$). When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0401]Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized

coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 7.3 micrometers.

[0402] Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0403] Black toner was obtained like Example 4 except having changed the acid value of 5.2 mass parts and polar resin into 10 for <Example 6> cross linking agent addition. When the section of this black toner particle was observed by TEM, it has recognized that the release agent is intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0404] Black toner particle 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the black toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained black toner was 6.7 micrometers.

~~[0405] Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this black toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of black toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.~~

[0406] The cyanogen toner was obtained like Example 1 except having changed [<Example 7> wax] pH of 10 and a drainage system medium into 10.5 for the acid value of release agent No.1 and polar resin. When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2. Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 7.5 micrometers.

[0407] Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0408] The cyanogen toner was obtained like Example 5 except having changed the number of rotations of the paddle impeller at the time of <Example 8> polymerization reaction. When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2. Shape was slightly distorted.

[0409] Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 7.7 micrometers.

[0410] Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0411] The modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4 is used using the developer of <Example 9> examples 1, 2, 3, and 4, When the 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the full color image was done, there was little fogging

and the picture of the stable image concentration was acquired.

[0412]When the 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the full color image was done using the device of one ingredient of nonmagnetic development system as shown in drawing 5 using the toner of <Example 10> examples 1, 2, 3, and 4, there was little fogging and the picture of the stable image concentration was acquired.

[0413]As a <comparative example 1> cross linking agent, the cyanogen toner was obtained like Example 1 except having changed divinylbenzene and a wax into release agent No.1. When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0414]Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 7.0 micrometers.

[0415]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0416]The cyanogen toner was obtained like Example 1 except having changed divinylbenzene into 0.005 mass parts and having changed the wax into paraffin wax (melting point of 60 **) as a <comparative example 2> cross linking agent. When the section of this cyanogen particle toner was observed by TEM, it has checked that the release agent was intension-ized good by coat resin as shown in drawing 2.

[0417]Cyanogen particle toner 100 obtained mass part and hydrophobic titanium oxide pulverized coal 1.5 mass part whose specific surface area by a BET adsorption method is $100\text{m}^2/\text{g}$ were mixed, and the cyanogen toner of negative frictional electrification nature was obtained. The weight average particle size of the obtained cyanogen toner was 7.4 micrometers.

[0418]Mix ferrite carrier 95 mass part by which the acrylic coat was carried out to this cyanogen toner 5 mass part, and a developer is prepared, The 10,000-sheet continuation passage-of-sheets examination (under ordinary temperature normal relative humidity) of the cyanogen toner was done using the modified machine of the digital full color copying machine (CLC500, Canon make) of marketing as shown in drawing 4. A result is shown in Table 1.

[0419]

[Table 1]

トナー処方/物性										トナー評価		連続転紙試験					
架橋剤種	ワックス	WT (g/10分)	陽性樹脂 (酸価)	分子量		円形度	水系媒体 pH	定着開始 温度 (℃)	定着温度 (℃)	OHPシート 透過率 (%)	初期		耐久後				
				M _n	M _w						トナリ	画像 濃度	トナリ	画像 濃度			
実施例 1	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.5	20.5	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (15)	21000	180000	0.96	5.8	120	220以上	73	-25	A	-27	A	1.43	
実施例 2	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート n=4	離型剤 No.1	21.5	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (10)	22000	200000	0.97	6.5	120	220以上	71	-23	A	-22	A	1.50	
実施例 3	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.5	18.5	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (10)	20000	200000	0.98	5.8	120	220以上	72	-27	A	-25	A	1.44	
実施例 4	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート n=8	離型剤 No.3	26.0	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (16)	20000	230000	0.98	6.8	120	220以上	-	-24	A	-22	A	1.48	
実施例 5	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.3	19.0	St/MAA 共重合体 (20)	23000	200000	0.98	5.8	125	220以上	68	-25	A	-21	B	1.40	
実施例 6	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート n=8	離型剤 No.3	11.0	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (10)	25000	1100000	0.97	5.8	130	220以上	-	-28	A	-21	A	1.44	
実施例 7	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.1	22.0	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (10)	22000	200000	0.96	10.5	120	220以上	66	-23	A	-20	B	1.43	
実施例 8	ジ'エチルジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.3	19.0	St/MAA 共重合体 (20)	23000	200000	0.94	5.8	125	220以上	68	-22	B	-21	B	1.40	
比較例 1	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.1	8.5	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (15)	22000	230000	0.96	5.8	135	220以上	80	-25	A	-23	A	1.43	
比較例 2	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート	離型剤 No.1	105	ジ'エチル'ジ'イソキ'シ'メチル'メタクリレート (15)	25000	250000	0.98	5.8	130	200	70	-26	B	-20	C	1.40	

[0420]The image concentration of the fixed image part in toner mass 0.60 mg/cm² per image concentration unit area was measured using Macbeth RD918 (made in Macbeth).

[0421]In the case of two ingredients of image quality development of a halftone part and a solid part; by influencing a solid part picture greatly, contamination of the career/DORAMUHE by durability estimated the solid part image quality of the acquired transfer paper top picture by visual judgment as A, B, C, and D.

[0422]In the case of nonmagnetic [one ingredient of]; the toner fusion to the sleeve top by durability and the coat nonuniformity of the toner estimated the solid part image quality of the acquired transfer paper top picture by visual judgment as A, B, C, and D by influencing a solid

part picture greatly.

[0423] Measurement of measuring method fogging of fogging was measured using REFLECTOMETER MODEL TC-6DS by Tokyo Denshoku Co., Ltd., in the cyanogen toner image, used the amber filter and computed it from the following formula. There is so little fogging that a numerical value is small.

[0424] Fogging (reflectance) (%) = [Reflectance of standard paper (%)] - [Reflectance of the nonimage area of a sample (%)]

[0425] What exceeded A and 1.2% for 1.2% or less, exceeded B and 1.6% for 1.6% or less, and exceeded C and 2.0% for 2.0% or less was estimated as D.

[0426] To fixability and offset-proof nature particle toner, externally adding of a proper quantity of external additives is carried out, and a toner is obtained. The undecidedness arrival picture of the obtained toner is created with a commercial copying machine.

[0427] The above-mentioned toner carries out evaluation of fixing and offset-proof nature by a heat Laura external fixing assembly without an oil application function. The fixed image for transparent evaluation is obtained.

[0428] The surface makes a top tread roller and a lower roller fluororesin or rubber as construction material of the roller at this time. Using a thing 40 mm in diameter, when a transfer material is SK paper (made by Nippon Paper Industries Co., Ltd.) as a fixing condition, an upper roller and a lower roller 5.5 mm of nips, It is referred to as fixing speed 120mm/sec, when a transfer material is an OHP sheet (CG3300 / 3 M company make), it is referred to as 5.5 mm of nip, and fixing speed 35mm/sec, and it carries out by applying temperature control at intervals of 5 °C in a 100 to 250 °C temperature requirement.

[0429] Fixability applies the load of 50 g/cm² for the picture which has not been offset, and is SHIRUBON paper. Let temperature from which it rubs twice by [Lenz Cleaning Paper "desper(R)" (Ozu Paper Co., Ltd.)], and it will rub and the rate of density lowering of order will be less than 10% be the fixing starting point.

[0430] Offset-proof nature makes temperature [offset] no longer coming out of visually low-temperature the non-offsetting starting point, and makes the maximum temperature which raises temperature and out of which offset does not come elevated-temperature a non-offsetting terminal point.

[0431] The transmissivity and the cloudy value (Hayes) to quantity of each toner per unit area of the fixed image obtained on the transparency OHP sheet are measured, and transparency is evaluated using the numerical value in toner mass 0.70 mg/cm² per unit area. Transmissivity and the measuring method of Hayes are indicated below.

[0432] Measurement of transmissivity uses Shimadzu recording spectrophotometer UV2200 (made by Shimadzu Corp.), OHP film independent transmissivity is made into 100%, and, in the case of magenta toner, in the case of;550-nm yellow toner, the transmissivity in the maximal absorption wavelength in;650nm is measured in the case of;410-nm cyanogen toner.

[0433] Ion-exchange-water 650 mass part and 0.1-mol/[l.] Na₃PO₄ solution 500 mass part are supplied in 2-l. 4 mouth flask provided with the example of manufacture 1 high-speed agitating device TK type homomixer (made by a special opportunity-ized industrial company) of a toner, Number of rotations was adjusted to 12000 rpm, and 70 °C was made to warm. 1.0-mol/[l.] CaCl₂ solution 80 mass part was added here, and the drainage system carrier fluid object containing minute difficulty water solubility dispersion stabilizer (calcium phosphate salt) was prepared.

[0434] On the other hand, as a dispersoid, - styrene 82 mass parts and 2-ethylhexyl acrylate . 18 mass parts and carbon black (BET specific surface area=55m²/g) 10 mass parts and wax (ester wax No.1) 5 mass parts and negative charge controlling agent (compound [I]-1) The 1.5 mass-part above-mentioned mixture attritor (made by Mitsui Mining & Smelting). After using and making it distribute for 3 hours, 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 3 mass part was added, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0435]Next, having thrown this polymerization nature monomer composition into the pre-water distribution system carrier fluid inside of the body, and maintaining the number of rotations of a high speed stirrer to 12000 rpm under a nitrogen atmosphere with an internal temperature of 70 **, it agitated for 10 minutes and this polymerization nature monomer composition was corned. Then, when 4 hours pass at the temperature, changing a stirrer to a propeller impeller and agitating at 50 rpm, Subsequently, - styrene monomer 28 mass parts and 2-ethylhexyl acrylate The polymerization nature monomeric mixture which consists of two mass parts was made to carry out the addition dissolution of the 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 1.2 mass part as a polymerization initiator. Carry out continuation equivalent dropping of this solution over 1 hour using a metering pump (product made from a Japanese feeder), stick to said polymer particle surface, make it cover, and it is made to polymerize, and temperature up was carried out to 80 **, and it was made to polymerize for further 6 hours.

[0436]Suspension was cooled after the end of a polymerization, subsequently dilute hydrochloric acid was added, and dispersion stabilizer was made to remove. After repeating backwashing by water several times furthermore, it was made to dry and the polymer particle (A) was obtained. This polymer particle (A) was 6.7 micrometers in the weight mean diameter.

[0437]Dry blending of above-mentioned polymer particle (A) 100 mass part and the hydrophobic silica pulverized coal (BET;240m²/g) 1.5 mass part was carried out with the Henschel mixer, and it was considered as the toner (A) of this invention.

[0438]As for 0.990 and circularity standard deviation, 6.1 micrometers and the peak molecular weight of 0.025 and the circle equivalent number pitch diameter D1 were [degree of mean circle form of the toner (A)] 27,000.

[0439]Toner (B) - (F) was obtained like the example 1 of toner production except changing the timing etc. which add the kind of the 2-6-fold example affinity monomer of manufacture of a toner, a wax, and charge controlling agent, an addition and the kind of monomer which carries out seed polymerization and an addition, and a monomer. The kind and quantity of material which were used having combined with the toner (A) are shown in Table 2, and the analysis result of a toner is shown in Tables 3 and 4.

[0440]Toner (G) - (J) was obtained like the example 1 of toner production except changing the timing etc. which add the kind of the 1-4-fold example affinity monomer of comparison manufacture of a toner, a wax, and charge controlling agent, an addition and the kind of monomer which carries out seed polymerization and an addition, and a monomer. The kind and quantity of material which were used are shown in Table 2, and the analysis result of a toner is shown in Tables 3 and 4.

[0441]

[Table 2]

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 8	比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 3	比較製造例 4
部	ト- (A)	ト- (B)	ト- (C)	ト- (D)	ト- (E)	ト- (F)	ト- (G)	ト- (H)	ト- (I)	ト- (J)
スリ	82	72	72	87	87	82	70	89	72	72
2-エチルキリクリル	18	28	28	13	13	18	30	11	28	28
カボンプラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリエチレン樹脂 (ビーク分子重=8000)						4				
ワックス (エチルワックス No.1)	5						5			
ワックス (エチルワックス No.2)		5		5	5			5		
ワックス (エチルワックス No.3)			5			5			5	5
負荷電性制御剤 (1) -1	1.5		1		0.5	1.5	1.5		1	1
負荷電性制御剤 (1) -2		2		1	1			2		
2,2'-ブチレン (2,4-ジブチルペンタリン)	3	3	3	4	4	3	3	3	3	3
シート重合部										
スリ	28	26		18		25	28	28	24	24
スリクリル					1					
2-エチルキリクリル	2	4		2			2	2	8	8
ポリメチルクリル			12							
2,2'-ブチレン (2,4-ジブチルペンタリン)	1.2	1.5	1	1.2	0.05	1	1.2	1.5	1	1
滴下開始時のスリ部の重合転化率 (%)	78	58	72	60	91	88	80	82	83	97
滴下所要時間 (時間)	1	1	0.5	0.76	0.2	1	1	1	1	1

[0442]

[Table 3]

			ガラス転移温度 (°C)				円相当 個数平均径 (μm)	平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.950 未満のトナ粒子 (個数%)
			T ₁	T ₂	T ₁ -T ₂	T ₁ +T ₂				
製造例 1	重合体粒子 (A)		84	60	24	144	6.1	0.990	0.025	7
製造例 2	重合体粒子 (B)		69	40	29	109	6.0	0.968	0.032	11
製造例 3	重合体粒子 (C)		110	40	70	150	5.7	0.976	0.028	10
製造例 4	重合体粒子 (D)		76	70	6	146	6.3	0.984	0.029	9
製造例 5	重合体粒子 (E)		105	70	35	175	6.1	0.968	0.039	14
製造例 6	重合体粒子 (F)		84	60	24	144	6.1	0.991	0.027	10
比較製造例 1	重合体粒子 (G)		84	39	45	123	5.9	0.979	0.033	12
比較製造例 2	重合体粒子 (H)		84	74	10	158	6.2	0.978	0.030	16
比較製造例 3	重合体粒子 (I)		45	41	4	86	6.1	0.977	0.040	10
比較製造例 4	重合体粒子 (J)		84	39	45	123	7.3	0.928	0.058	20

[0443]
[Table 4]

		酸価 (mgKOH/抽出分 1g 中)			水酸基価 (mgKOH/抽出分 1g 中)		
		AV ₁	AV ₂₄	AV ₂₄ - AV ₁	OHV ₁	OHV ₂₄	OHV ₂₄ - OHV ₁
製造例 1	重合体粒子 (A)	3.0	1.2	1.8	2.2	0.3	1.9
製造例 2	重合体粒子 (B)	2.8	1.1	1.7	2.1	0.8	1.3
製造例 3	重合体粒子 (C)	5.1	0.5	4.6	5.2	0.5	4.7
製造例 4	重合体粒子 (D)	2.6	1.3	1.3	2.3	0.7	1.6
製造例 5	重合体粒子 (E)	1.8	1.2	0.6	1.9	1.0	0.9
製造例 6	重合体粒子 (F)	0.3	0.2	0.1	0.8	0.2	0.6
比較製造例 1	重合体粒子 (G)	3.2	1.8	1.4	3.1	2.2	0.9
比較製造例 2	重合体粒子 (H)	3.6	1.0	2.6	3.5	0.7	2.8
比較製造例 3	重合体粒子 (I)	4.5	2.1	2.4	2.4	0.6	1.8
比較製造例 4	重合体粒子 (J)	3.6	3.0	0.6	3.1	0.9	2.2

[0444]Evaluation of the toner which below <Examples 11-16 and the comparative examples 3-6> manufactured according to the example of manufacture mentioned above is explained.

[0445]The schematic diagram of an example of the image forming device using an intermediate transfer belt is shown in drawing 9.

[0446]Drawing 9 is a color image forming device (a copying machine or a laser beam printer) using an electrophotography process.

[0447]1 is an electro photography photo conductor (it is described as a photoconductive drum below) of the shape of a drum as 1st picture support, and is rotated with predetermined peripheral velocity (process speed) in the direction of an arrow.

[0448]The photoconductive drum 1 is a rotation process, and charging processing of it is uniformly carried out to predetermined polarity and potential by the primary electrifying device 2, and, subsequently it receives the exposure 3 by the unillustrated image exposure means 3. Thus, the electrostatic latent image corresponding to the 1st color component image (for example, yellow color component image) of the target color picture is formed.

[0449]Subsequently, the electrostatic latent image is developed with the 1st development counter (yellow color development counter 41) by the yellow ingredient image which is the 1st color. Since the 2nd - the 4th development counter 42, i.e., a magenta development counter, the cyan color development counter 43, and the black color development counter 44 do not operate at this time and it is not acting on the photoconductive drum 1, the yellow ingredient picture of the 1st color of the above does not receive the above 2nd - the influence by the 4th development counter.

[0450]The intermediate transfer belt 20 is rotated with the peripheral velocity same in the direction of an arrow as the photoconductive drum 1.

[0451]The yellow ingredient image of the 1st color of the above formed on the photoconductive drum 1 in the process in which the nip part of the photoconductive drum 1 and the intermediate transfer belt 20 is passed. By the electric field formed of the primary transfer bias impressed to the intermediate transfer belt 20 from the bias power supply 29 via the primary transfer roller 62, it is transferred one by one by the peripheral face of the intermediate transfer belt 20 (primary transfer).

[0452]The surface of the photoconductive drum 1 which finished transfer of the yellow toner picture of the 1st color corresponding to the intermediate transfer belt 20 is cleaned by the cleaning device 13.

[0453]Hereafter, in a similar manner, the magenta toner picture of the 2nd color, the cyanogen toner image of the 3rd color, and the black toner picture of the 4th color pile up, and are transferred on the intermediate transfer belt 20, one by one, and the synthetic color toner image

corresponding to the target color picture is formed.

[0454]63 is a secondary transfer roller, and it corresponds to the secondary transfer counter rollers 64, and a bearing is carried out in parallel, and it is allocated in the state where it can estrange in the undersurface part of the intermediate transfer belt 20.

[0455]The primary transfer bias for transferring a toner image from the photoconductive drum 1 to the intermediate transfer belt 20 is impressed from the bias power supply 29 with reverse polarity with a toner. The range of the impressed electromotive force is +100V~+2kV.

[0456]In the 1st – the primary transfer process of the toner image of the 3rd color from the photoconductive drum 1 to the intermediate transfer belt 20, the secondary transfer roller 63 and the transfer residual toner charge members 52 can also be estranged from the intermediate transfer belt 20.

[0457]The full color image transferred on the intermediate transfer belt 20, The secondary transfer roller 63 is contacted by the intermediate transfer belt 20, and the contact part of the intermediate transfer belt 20 and the secondary transfer roller 63 is fed with the transfer material P which is the 2nd picture support to predetermined timing from the feed roller 11, The 2nd order is transferred by the transfer material P by impressing secondary transfer bias to the secondary transfer roller 63 from the bias power supply 28. Heat fixing of the transfer material P with which the toner image was transferred is introduced and carried out to the fixing assembly 15 (for example, drawing 10, 11).

[0458]After image transfer ending to the transfer material P, the transfer residual toner cleaning device 50 is contacted by the intermediate transfer belt 20, and the surface of the intermediate transfer belt 20 is cleaned.

[0459]At this time, the skin temperature of the temperature taking element 71d of the heating body 71 of the heat fixing device 15 130 **, The total pressure between the heating body 71–pressurizing rollers 73 set nip of 5 kg, a pressurizing roller, and a film to 3 mm, and the heat-resistant polyimide film with a thickness of 50 micrometers which has the releasing layer of low resistance which made the contact surface with a recording material distribute conductive material to PTFE was used for the fixing film 72.

[0460]Using the aforementioned image forming device, it set up so that the movement speed of a toner support side might be 120% to the movement speed of an electrostatic latent image support side.

[0461]Next, it is respectively filled up with toner (A) – (J) in a development counter, and the drive of the development counter with which the electrostatic latent image support set up so that the peripheral velocity of the toner support side of this development counter might be a second in 190 mm /is not allocated is equipped, After rotating a development counter, the picture was made to print out without carrying out passage of sheets for 100 minutes under high-humidity/temperature.

[0462]In this example, the device shown in drawing 9 is used as an image forming device, and it is ordinary temperature normal relative humidity (25 **). 60%RH, high-humidity/temperature (30 **, 80%RH), and low-humidity/temperature (15 **) Toner (A) – (O) was performed at the print-out speed for 28-sheet/(A4 size) under the 10%RH environment, and the print-out examination of 20000 sheets was done by the continuous mode (namely, mode in which consumption of a toner is promoted without stopping a development counter) in monochrome. And the acquired print-out picture was evaluated about the below-mentioned item.

[0463]Matching with the image forming device and the above-mentioned toner which were used was also evaluated after print-out test termination.

[0464][Print-out image evaluation]

(1) The image concentration maintenance at the time of the end of 20000-sheet print-out estimated in the image concentration usual regular paper for copying machines (75 g/m²). Image concentration measured relative concentration [as opposed to the print-out picture of the blank space of 0.00 in copy density] using the “Macbeth reflection density meter” (made in Macbeth). A:1.40 or more, B:1.35 or more, less than 1.40, C:1.00 or more, less than 1.35, and less than

D:1.00 [0465](2) From the difference of the whiteness degree of the blank space of the print-out picture measured by image fogging "RIFUREKUTO meter" (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.), and the whiteness degree of a transfer paper, fogging concentration (%) was computed and image fogging was evaluated.

Less than A:1.5% of not less than B:1.5%, less than 2.5% of not less than C:2.5%, less than 4.0% of not less than D:4% [0466](3) It was easy to close an electric field by a dot reproducibility latent image electric field, the picture of the isolated dot pattern of a byway (X= 50 micrometers) as shown in drawing 12 which is hard to reproduce was printed out, and the dot reproducibility was evaluated.

A: The 6-10 3-5 two pieces less than/100 deficit B:deficit [/100 pieces] C:deficits/100 pieces

D : 11 pieces more than/100 deficits [0467](4) Fixable fixability applied the load of 50 g/cm², carried out rubbing of the fixed image in gentle thin paper, and evaluated it by the decreasing rate (%) of the image concentration in rubbing order.

Less than A:5% of not less than B:5%, less than 10% of not less than C:10%, less than 20% of not less than D:20% [0468](5) Offset-proof **** offset nature printed out the sample picture of about 5% of the picture area rate, and evaluated it by the degree of the dirt on the picture of 5000-sheets-after.

A: ungenerated B: -- D: which was hardly generated but was generated a little [C:] -- it generated severely [0469][Image forming device matching evaluation]

Viewing estimated the situation of adherence of the residual toner to a developing sleeve surface after matching print-out test termination with <1> developing sleeve.

A: ungenerated B: -- hardly generating -- C: -- there is much D:adherence with some adherence [0470]Viewing estimated the crack of the photo conductor drum surface, and the generation state of adherence of residual toner after matching print-out test termination with <2> photoconductive drums.

A: Ungenerated B. : there are much C:adherence as which generating of a crack is regarded slightly, and D:adherence with a crack. [0471]Viewing estimated the crack of an intermediate transfer body surface, and the adherence situation of residual toner after matching print-out test termination with <3> intermediate transfer belts.

A: Ungenerated B. : there are much C:adherence existence of residual toner is accepted to be to the surface, and D:adherence with a crack. [0472]Viewing estimated the crack on the surface of a fixing film, and the adherence situation of residual toner after matching print-out test termination with <4> anchorage devices.

A: Ungenerated B. : there are much C:adherence as which adherence is regarded slightly, and D:adherence with a crack.[0473]The toner 10g was put into the poly cup of 50 ml of <5> blocking resistance evaluations, and after settling for one week into the air forced oven set as 50 **, viewing estimated the situation of the neglect toner at the time of rotating the taken-out poly cup slowly.

A: Mobility is not spoiled.

B: Although mobility is falling, recover mobility gradually according to rotation of a cup.

C: It will get loose if it pokes with the needle of what an aggregate is regarded as.

D: They are granulation or caking, so that it does not get loose, even if it pokes with a needle.

[0474]An evaluation result is summarized in Tables 5-8.

[0475]

[Table 5]

プリントアウト画像評価結果

	トナーNo.	常温常湿			低温低湿			高温高湿		
		画像濃度	カブリ	ドット再現性	画像濃度	カブリ	ドット再現性	画像濃度	カブリ	ドット再現性
実施例 11	(A)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 12	(B)	A	B	A	A	B	A	A	B	B
実施例 13	(C)	A	A	A	B	C	A	A	B	A
実施例 14	(D)	A	A	B	A	B	A	A	A	B
実施例 15	(E)	A	A	A	A	B	A	A	B	B
実施例 16	(F)	A	A	A	A	B	B	A	A	A
比較例 3	(G)	B	B	B	B	B	B	C	B	C
比較例 4	(H)	B	A	B	C	C	C	B	B	A
比較例 5	(I)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	(J)	B	C	C	B	D	C	C	C	D

[0476]

[Table 6]

定着性および耐アセット性評価結果

	トナー No.	常温常湿	
		定着性	耐アセット性
実施例 11	(A)	A	A
実施例 12	(B)	A	A
実施例 13	(C)	B	B
実施例 14	(D)	B	B
実施例 15	(E)	B	B
実施例 16	(F)	A	A
比較例 3	(G)	B	C
比較例 4	(H)	C	B
比較例 5	(I)	C	D
比較例 6	(J)	B	B

[0477]

[Table 7]

画像形成装置とのマッチング

	トナー No.	スリーフ	感光 ドラム	中間転写 ベルト	定着装置
実施例 11	(A)	A	A	A	A
実施例 12	(B)	B	B	B	B
実施例 13	(C)	A	A	A	B
実施例 14	(D)	A	B	A	B
実施例 15	(E)	A	A	B	B
実施例 16	(F)	A	A	B	A
比較例 3	(G)	A	B	B	C
比較例 4	(H)	B	B	B	C
比較例 5	(I)	B	B	C	D
比較例 6	(J)	C	B	C	C

[0478]

[Table 8]

耐ブロッキング性評価結果

	トナー No.	耐ブロッキング性
実施例 11	(A)	A
実施例 12	(B)	B
実施例 13	(C)	B
実施例 14	(D)	A
実施例 15	(E)	A
実施例 16	(F)	A
比較例 3	(G)	C
比較例 4	(H)	A
比較例 5	(I)	D
比較例 6	(J)	A

[0479][Example a-e of compound-oxide-particles manufacture] The suspension of the

compound oxide particles containing Fe and Mn was obtained by adding MnSO_4 to the ferrous salt aqueous solution containing FeSO_4 and NaOH, warming, and aerating air. Then, compound-oxide-particles a-f as shown in the following table 9 was obtained through the process of filtration, rinsing, desiccation, a crack, and calcination.

[0480]The measuring method of the physical properties concerning compound oxide particles is as follows.

[0481](1) The nitrogen adsorption specific surface area of the toner concerning measuring method this invention of the nitrogen adsorption specific surface area (BET specific surface area) of a toner made nitrogen gas stick to a specimen surface in accordance with a BET adsorption method using surface area measuring instrument auto SOBU 1 (made by Yuasa Ionics), and computed specific surface area using the BET multipoint method.

[0482](2) Measure the atomic ratio of Fe and Mn contained in the multiple oxide used for the toner concerning measurement this invention of the atomic ratio of Fe and Mn in a multiple oxide by the following method.

[0483]The multiple oxide 0.2g is extracted to a beaker, and a reaction is continued until it adds 15 ml of 12-N hydrochloric acid aqueous solutions, and it heats, and all dissolve and it becomes transparent, agitating. Water is added to the obtained liquid to make 100 ml, and the dissolved amount of the metallic element of Fe and Mn is measured with plasma emission spectroscopy (ICP) using this sample liquid. And an atomic ratio is calculated using the analytical curve which measured the reference solution of the metallic element of Fe and Mn similarly.

[0484]What is necessary is just to measure the content of the metallic element of Fe and Mn with plasma emission spectroscopy as mentioned above, after washing and removing the affix on the surface of a multiple oxide, etc. in about pH ten sodium hydroxide solution depending on the case.

[0485]In analyzing the multiple oxide contained in the toner, The organic solvent and toner like xylene which dissolve the resinous principle of a toner are mixed, the solution which dissolved the resinous principle of the toner is filtered with a membrane filter with the aperture of 0.1 micrometer, and the multiple oxide which remains on a filter is extracted. After processing the extracted multiple oxide in 500 ** atmosphere and removing an organic component, by analyzing the obtained multiple oxide by an above-mentioned method, the content of the metallic element of Fe and Mn is measured and an atomic ratio is calculated.

[0486](3) The mean particle diameter of the measuring method multiple oxide of the pitch diameter of compound oxide particles was measured using the transmission electron microscope.

[0487]That is, the measurement granular material sample was observed with the transmission electron microscope, the particle diameter of 100 pieces in a view was measured, and it asked for mean particle diameter.

[0488](4) measurement of the content of the multiple oxide in the measuring method toner of the content of the multiple oxide in a toner -- the thermal analysis apparatus by PerkinElmer, Inc., and TGA7 -- it came out and measured. Under a nitrogen atmosphere, from ordinary temperature to 900 **, the measuring method heated the toner and made loss-in-quantity mass % of a between the amount of binding resin from 100 ** to 750 ** by a part for heating-rate/of 25 **. The remainder which deducted this amount of binding resin from the whole (100 mass %) toner was approximately made into the content of the multiple oxide in a toner.

[0489]

[Table 9]

複合酸化物粒子 No.	Mn/Fe	平均径	BET 比表面積
a	30 原子%	0.06 μm	20 m^2/g
b	2 原子%	0.06 μm	20 m^2/g
c	0 原子%	0.06 μm	20 m^2/g
d	55 原子%	0.06 μm	20 m^2/g
e	30 原子%	0.01 μm	78 m^2/g
f	30 原子%	0.13 μm	6 m^2/g

[0490][Example 1 of surface treatment multiple oxide manufacture] The xylene solution which melted the epoxy resin was prepared and it was considered as the treating solution. After mixing the compound oxide particles a and a treating solution so that the amount of epoxy resins may serve as two mass parts to the compound oxide particles a, stoving removed xylene and the surface treatment multiple oxide 1 was obtained after the crack.

[0491][Examples 2 and 3 of surface treatment multiple oxide manufacture] It replaced with the epoxy resin and the surface treatment multiple oxides 2 and 3 were obtained like the example 1 of surface treatment multiple oxide manufacture using methyl hydrogen polysiloxane or n-decyltrimetoxysilane.

[0492][Examples 4-8 of surface treatment multiple oxide manufacture] It replaced with the compound oxide particles a, and the surface treatment multiple oxides 4-8 were obtained using compound-oxide-particles b-f, using n-decyltrimetoxysilane as a processing agent.

[0493]The physical properties of the obtained surface treatment multiple oxides 1-8 are shown in Table 10.

[0494]

[Table 10]

表面処理複合酸化物 No.	使用した複合酸化物粒子	表面処理剤	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積
1	a	エポキシ樹脂	2.0 質量部	18 m^2/g
2	↑	メチルハイドロジェンポリシロキサン	↑	19 m^2/g
3	↑	n-デシルトリメトキシシラン	↑	20 m^2/g
4	b	↑	↑	20 m^2/g
5	c	↑	↑	20 m^2/g
6	d	↑	↑	20 m^2/g
7	e	↑	10.0 質量部	78 m^2/g
8	f	↑	1.0 質量部	6 m^2/g

[0495][Examples 9 and 10 of surface treatment multiple oxide manufacture] The compound oxide particles a were distributed in the solution adjusted the pH to pH 10 or 6, n-decyltrimetoxysilane was added and agitated, after filtration and stoving, it cracked and the surface treatment multiple oxides 9 and 10 were obtained.

[0496]The physical properties of the obtained surface treatment multiple oxides 9 and 10 are shown in Table 11.

[0497]

[Table 11]

表面処理複合酸化物 No.	Mn/Fe	平均径	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積	備考
9	30 原子%	0.06 μm	2.0 質量部	19 m^2/g	水系 (pH=10) 中で ジシカアミン表面処理
10	↑	↑	↑	20 m^2/g	水系 (pH=6) 中で ジシカアミン表面処理

[0498]

[The example 7 of toner production]

(Resin) Styrene butyl acrylate copolymer 100 mass parts (copolymerization ratio 80:20)

(Colorant) Surface treatment multiple oxide 1 Compound of 50 mass-part (charge controlling agent) monoazo color and Fe 2 mass-part (release agent) ester wax (75 ** of softening

temperatures) The 5 mass-part above-mentioned material was mixed beforehand, and the 2 axis extruder performed melt kneading at 120 **. Crushing of this melt kneading thing was carried out with the hammermill, and the toner coarse-granulated material of a 1-mm mesh pass was obtained. After pulverizing this coarse-granulated material with the collision type grinder using a jet stream furthermore, pneumatic elutriation was carried out and the black crushed grain child of 9.5 micrometers of weight average particle sizes was obtained. Externally adding of the 1.0 mass parts was carried out for the hydrophobic titanium oxide which carries out hydrophobing processing of the surface of an anatase-type-titanium-oxide parent by a silane coupling agent and in which specific surface area has become about $100\text{-m}^2/\text{g}$ to black crushed grain child 100 obtained mass part, and the toner 1 was obtained.

[0499][~~Example 8 of toner production~~] After feeding the 0.1 M- Na_3PO_4 solution 200g into the ion

exchange water 710g in the 4 mouth flask for 2 l. and warming at 60 **, it agitated at 12000 rpm using the high-speed agitating device TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). The 1.0 M- CaCl_2 solution 30g was gradually added to this, and the drainage system carrier fluid object containing minute difficulty water solubility dispersion stabilizer was acquired.

[0500]On the other hand, As a dispersoid. (Monomer) styrene 60g n-butyl acrylate . Compound of a 40g (colorant) surface treatment multiple oxide 1100g (charge controlling agent) monoazo color and Fe 2g (release agent) ester wax (75 ** of softening temperatures) 10g (in addition to this) saturated polyester resin Inside of the 10g above-mentioned formula, Preliminary mixing was performed only for colorant, a charge controlling agent, and styrene using EBARAMAIRUDA (made by Ebara). Next, all the above-mentioned formulas were warmed at 60 **, and it was dispersedly dissolution and considered as the monomeric mixture. Holding at 60 **, the initiator 2 and 8 g of 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) were added, it dissolved, and the monomer composition was prepared.

[0501]The above-mentioned monomer composition was thrown into the drainage system carrier fluid object prepared in 2 liter flasks of said homomixer. At 60 **, using TK homomixer made into a nitrogen atmosphere, it agitated for 20 minutes at 8000 rpm, and the monomer composition was corned. Then, after making it react at 60 ** for 6 hours, agitating by a paddle impeller, it was made to polymerize at 80 ** for 10 hours.

[0502]The resultant after the end of a polymerization reaction was cooled, chloride was added, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was dissolved, and the black suspension particle with a weight mean diameter of about 9.4 micrometers was obtained by filtering, rinsing and drying.

[0503]1.0 mass-part externally adding of the hydrophobic titanium oxide used in the example 7 of toner production was carried out to black suspension particle 100 obtained mass part, and the toner 2 was obtained.

[0504][Example 9 of toner production] The black suspension particle with a weight mean diameter of about 6.9 micrometers was obtained like the toner production 7 except making high concentration of the difficulty water solubility dispersion stabilizer in a drainage system. 1.3 mass-part externally adding of the hydrophobic titanium oxide used in the example 1 of toner production was carried out to black suspension particle 100 obtained mass part, and the toner 3 was obtained.

[0505][Examples 10-17 of toner production] The toners 10-17 were obtained like the example 9 of toner production as colorant except using the surface treatment multiple oxides 2-8 and the compound oxide particles a.

[0506][Examples 18–21 of toner production] The surface treatment multiple oxides 9, 10, and 3 and the compound oxide particles a are used as colorant, After obtaining a black suspension particle with the same technique as the example 9 of toner production, 1.3 mass-part externally adding of the hydrophobic silica from which the specific surface area by a BET adsorption method carries out hydrophobing processing of the surface of the silica parent which is $200\text{m}^2/\text{g}$ by a silane coupling agent and silicone oil as an external additive, and specific surface area has become $120\text{--m}^2/\text{g}$ was carried out, and the toners 18–21 were obtained. The obtained toner is packed into the following table 12, and is shown.

[0507]

[Table 12]

トナーNo.	トナー製法	トナー粒径	使用した着色剤	外添処方
1	粉碎法	$9.5\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 1	疎水化处理酸化チタン、1.0 部
2	重合法	$9.4\ \mu\text{m}$	↑	↑
3	↑	$6.9\ \mu\text{m}$	↑	疎水化处理酸化チタン、1.3 部
4	↑	$7.1\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 2	↑
5	↑	$6.9\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 3	↑
6	↑	$6.8\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 4	↑
7	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 5	↑
8	↑	$7.1\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 6	↑
9	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 7	↑
10	↑	$6.8\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 8	↑
11	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	複合酸化物粒子 a	↑
12	↑	$6.9\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 9	疎水化处理シリカ、1.3 部
13	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 10	↑
14	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	表面处理複合酸化物 3	↑
15	↑	$7.0\ \mu\text{m}$	複合酸化物粒子 a	↑

[0508]The experiment which used the toner of this invention for <Examples 17–25> beginning as a two component developer is explained.

[0509]As a career, the ferrite carrier (mean particle diameter of 39 micrometers) which carried out the 0.5 mass-part coat of the silicone resin to the carrier core is used, It mixed so that the toner density in a developer might be 6%, and the developer was produced, copying machine CLC-700 (made by Canon) for electro photography was used, and *****-proof of 10000 sheets was done only with the monochrome image using the original manuscript of 20% of an image face product ratio under the environment of 90% of the temperature of 30 °C / humidity.

[0510]When this *****-proof was done using the toner 5, the electrification quantity of the toner showed the almost fixed value from the first stage to *****-proof, and high image concentration and high definition image quality were obtained by being stabilized. Fogging or toner scattering were not seen at all, either. when TGA analyzes the multiple oxide content in the toner which exists after *****-proof and in a development counter, the value about 30 mass % is obtained to the whole toner -- an early value, about 31 mass %, ** et al. -- it was not changing most.

[0511]*****-proof with the same said of the toners 1–4, the toner 6, and the toners 8–10 was done hereafter, and the result which may be satisfied mostly was obtained.

[0512]The above result is summarized in Table 13 and shown.

[0513>About the <comparative example 7 and 8> toner 7, when the same *****-proof as Example 17 was done, the electrification quantity of the toner fell gradually and toner scattering was also seen inside the fall of image concentration, aggravation of fogging, and a machine body.

When TGA analyzed the multiple oxide content in the toner which exists after *****-proof while maintaining frequently, and in a development counter, it was the value about 12 mass % to the whole toner.

[0514]Since Mn does not contain in the multiple oxide used as colorant, ** tinting strength is low, Since the adhesive property of a finishing agent is bad and distribution of that the finishing agent separated from the multiple oxide at the time of toner production, and ** hydrophobicity did not go up and ** multiple oxide is bad, it is considered to be the cause that the toner selectivity at the time of development is not good etc.

[0515]*****-proof with the same said of the toner 11 was done.

[0516]The above result is shown in Table 13.

[0517]

[Table 13]

	使用トナ-	耐久特性							
		初期特性				10000 枚後			
		帯電量	画像濃度	カブリ	帯電量	画像濃度	カブリ	トナ飛散	トナ中の複合酸化物含有量
実施例 17	トナ-5	-20nC/kg	1.50	0.8%	-25nC/kg	1.51	0.7%	無し	30 質量%
実施例 18	トナ-1	-21nC/kg	1.40	1.4%	-17nC/kg	1.33	1.8%	やや有	20 質量%
実施例 19	トナ-2	-23nC/kg	1.44	1.1%	-20nC/kg	1.40	1.8%	無し	25 質量%
実施例 20	トナ-3	-24nC/kg	1.47	1.2%	-21nC/kg	1.43	1.7%	無し	24 質量%
実施例 21	トナ-4	-25nC/kg	1.48	0.7%	-23nC/kg	1.53	0.9%	無し	28 質量%
実施例 22	トナ-6	-21nC/kg	1.38	1.3%	-17nC/kg	1.30	1.8%	やや有	17 質量%
実施例 23	トナ-8	-22nC/kg	1.48	1.2%	-19nC/kg	1.41	1.7%	やや有	22 質量%
実施例 24	トナ-9	-24nC/kg	1.43 (赤味有り)	1.1%	-21nC/kg	1.43 (赤味有り)	1.4%	無し	28 質量%
実施例 25	トナ-10	-26nC/kg	1.30	0.8%	-21nC/kg	1.31	1.1%	無し	30 質量%
比較例 7	トナ-7	-20nC/kg	1.21	1.8%	-13nC/kg	1.09	2.8%	多い	12 質量%
比較例 8	トナ-11	-18nC/kg	1.06	2.4%	-11nC/kg	0.82	3.3%	多い	8 質量%

[0518]The experiment using <Examples 26-28 and the comparative example 9>, next the toner of this invention as an one-ingredient developer is explained.

[0519]First, an image forming device is explained.

[0520]In this invention, as commercial laser beam printer LBP-SX (made by Canon) was shown in drawing 13, it converted and used. That is, the iron braid of the process cartridge portion was changed into the elastic blade 29 made of urethane rubber, the magnet included by the developer support 35 was removed, and the spreading roller 26 and the roller 36 for cleaning were installed. The peripheral-speed ratio of the peripheral speed of the developer support to the peripheral speed of a photo conductor is made 200%.

[0521]Hereafter, it explains still in detail.

[0522]The outline of a device of developing the electrostatic image formed on the latent-image-keeping object is shown in drawing 13. The OPC photo conductor 23 surface is charged in negative polarity with the primary charging machine 31, and a digital latent image is formed by image scanning by the exposure 25 by a laser beam, With the developer possessing the elastic blade 29 and the developing sleeve 35 of urethane rubber nature which were installed in the counter direction, reversal development of this latent image is carried out with the one component system developer 33. In the developing section, mutual bias, pulse bias, and/or DC bias are impressed by the bias applying means 32 between the conductive base of the photoconductive drum 23, and the developing sleeve 35. The transfer paper P is conveyed, and if it comes to a transfer section, electrostatic image transfer of the developed image (toner image) on the photoconductive drum surface will be carried out on the transfer paper P by carrying out electrification from the back (the photoconductive drum side and an opposite side) of the transfer paper P by the electrostatic transfer means 24. Since the toner image on the transfer paper P is established with the anchorage device which comprises the fixing roller 27, fixing treatment of the transfer paper P separated from the photoconductive drum 23 is carried out. The developer which remains to the photoconductive drum 23 after a transfer process is removed by the cleaning machine 34 which has the cleaning blade 28. In this experiment, the roller 36 for cleaning is formed further. The photoconductive drum 23 after cleaning is discharged by the IRESU exposure 37, and the process of beginning from an electrifying process with the primary charging machine 31 is repeated again.

[0523]As developing bias used for this experiment, what superimposed AC bias (square wave of the frequency of 3200 Hz and the voltage 1800V between peaks) on DC bias (-400V) was used. The dark space potential and bright section potential on electrostatic latent image support were set as -600V and -150V, respectively, and performed image output.

[0524]The paper of 75 g/m² was used as the transfer material P.

[0525]Under the above image formation condition, *****-proof of 2000 sheets in the alphabetic printing of 5% of a printing face product ratio was done under the conditions of 80% of the temperature of 30 ** / humidity.

[0526]Here, the resolution in early stages of *****-proof tended to close an electric field by a latent image electric field, and the reproducibility of 1 dot of byway isolation in 600dpi which is hard to reproduce estimated it.

O In the deficit in 6-10 piece ** practical use good:100 pieces, the deficit in [11-20 piece x practical use improper] :100 pieces is [the deficit in fitness:100 pieces / the deficit in five or less piece O fitness:100 pieces] very 20 or more pieces. [0527]The result of having done *****-proof using the toners 12-15 is shown in Table 14.

[0528]<Example 26> Drainage system carrier fluid and a polymerization nature monomer composition were prepared respectively as follows.

[0529](Preparation of drainage system carrier fluid) After mixing the following ingredient and warming at 60 ** in a container with a content volume of 20 l., it agitated by number-of-rotations 15000 revolution per minute using the high velocity revolution shearing agitator Clare mix (made by M Technique Co., Ltd.).

Water The nitrogen purge of the inside of 97.4 mass % Na_3PO_4 1.0 mass % chloride 1.0 mass %, next a container was carried out, and CaCl_2 0.6 mass % was made to add and react to this, and drainage system carrier fluid containing the particles of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was obtained. pH of the obtained drainage system carrier fluid was 5.8.

[0530]

(Preparation of a polymerization nature monomer composition)

styrene monomer 63.9 mass % n-butyl acrylate monomer 13.1 mass % quinacridone paints 6.2 mass % terephthalic acid-propylene oxide denaturation bisphenol A 3.9 mass % 4 and 4'-divinylbiphenyl . 0.2 mass % di-tert-butylsalicylic acid aluminium compound 0.8 mass % ester wax (the release-agent No.5 melting point: 73 **) Among the ingredients of which the 9.6 mass % above was done, a part of styrene monomer. It mixed after mixing quinacridone paints and a di-tert-butylsalicylic acid aluminium compound and making it distribute for 3 hours using attritor (product made from Mitsui 3 Pond Industry) until it added the remainder of a styrene monomer, and other constituents, it warmed at 60 ** and it fully dissolved. Then, 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 2.3 mass % which is a polymerization initiator was added to this, and it was considered as the polymerization nature monomer composition.

[0531] In the drainage system carrier fluid prepared above, the polymerization nature monomer composition prepared above was thrown in, the number of rotations of the Clare mix was made into 15000 revolutions per minute, it agitated for 3 minutes, and the granulation was performed. The Clare mix was stopped after that and the polymerization was made to continue using the usual impeller by number-of-rotations 50 revolution per minute and 60 ** of solution temperature succeedingly. Temperature up of the polymerization temperature was carried out to 80 ** 5 hours afterward, heating churning was continued for 5 hours, and the polymerization was made to complete. After the reactant lowered the temperature, dilute hydrochloric acid was added, the dispersing agent was dissolved, and polymerization toner particles were obtained by rinsing, filtering and drying after solid liquid separation. When the particle size distribution of particle toner was measured, D4 pitch diameter is 7.0 micrometers, particle size distribution is also sharp, and the amount of frictional electrifications showed -40 (muC/g) and a high value.

[0532] Next, externally adding of the hydrophobic silica was carried out to the obtained particle toner, the ferrite carrier covered with the acrylic resin was mixed, and it was considered as the developer of binary system. When the image output test of 20000 sheets was done under an elevated temperature/highly humid, fogging had neither change nor nonuniformity in image concentration from beginning to end at 0.3%, and it was acquired by clear and the fixable outstanding picture being stabilized as for it. At this time, contamination of weld of sensitization DORAMUHE, blocking within a development counter, a career, a developing sleeve, etc. was not accepted, either. The transparency of the fixed image on an OHP sheet was dramatically good.

[0533] The toner was obtained completely like Example 26 except having used divinylbenzene instead of <comparative example 9> 4,4'-divinylbiphenyl. D4 pitch diameter was 7.5 micrometers and the amount of frictional electrifications was -32 (muC/g). When the image output test of 20000 sheets was done under an elevated temperature/highly humid, fogging had neither change nor nonuniformity in image concentration at 1.0%, but weld of some of sensitization DORAMUHE occurred and the image defect resulting from it was accepted. The transparency of the fixed image on an OHP sheet was good.

[0534] The toner was obtained completely like Example 26 except having used polyethylene wax (melting point of 125 **) instead of <Example 27> ester wax. D4 pitch diameter was 7.7 micrometers and the amount of frictional electrifications was -28 (muC/g). When the image output test of 20000 sheets was done under an elevated temperature and highly humid, image quality of fogging was good at 0.6%. Contamination of weld of sensitization DORAMUHE, blocking within a development counter, a career, a developing sleeve, etc. was not accepted. The transparency of the fixed image on an OHP sheet was a little inferior compared with Example 26.

[0535] The toner was obtained completely like Example 26 except not using chloride at the time

of preparation of <Example 28> drainage system carrier fluid. pH at the time of drainage system carrier fluid preparation was 9.2. D4 pitch diameter was 6.9 micrometers and the amount of frictional electrifications was -33 (muC/g). When the image output test of 20000 sheets was done under an elevated temperature and highly humid, image quality of fogging was good at 0.8%. Although the transparency of the fixed image on an OHP sheet was also good, the toner scattering from a development counter was accepted slightly.

[0536]

[Table 14]

	使用トナー	耐久特性					
		初期特性			2000 枚後		
		画像濃度	かぶり	解像力	画像濃度	かぶり	トナー中の複合酸化物含有量
実施例 26	トナー 12	1.30	0.9%	○	1.28	1.0%	35 質量%
実施例 27	トナー 13	1.42	0.6%	◎	1.41	0.7%	32 質量%
実施例 28	トナー 14	1.38	0.7%	◎	1.36	0.8%	33 質量%
比較例 9	トナー 15	0.94	2.7%	×	0.63	2.3%	51 質量%

[0537](Example 22 of manufacture of a toner) In 4 mouth flask for 2 l. possessing a high-speed agitating device Clare mix (made by M Technique Co., Ltd.), The ion exchange water 700g and the 0.1 mol/L-Na₃PO₄ solution 750g were thrown in, the number of rotations of the high-speed agitating device was set as 15000 rpm, and 60 ** was made to warm. 1.0 mol/L-CaCl₂ solution 70 mass part was added here, and the drainage system carrier fluid object containing minute difficulty water solubility dispersing agent Ca₃(PO₄)₂ was prepared.

[0538]On the other hand, it is - styrene monomer as a dispersoid. 61 mass parts and 2-ethylhexyl acrylate monomer 19 mass parts and divinylbenzene monomer 0.1 mass part and carbon black (particle diameter = 55 nm) pH=7.5 7 mass part and polycarbonate resin (molecular-weight-peaks =6000) 4 mass parts and ester wax (melting point = 65 **) After distributing the mixture which consists of five mass parts for 3 hours using attritor (made by Mitsui Mining & Smelting), 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 3 mass part was added, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0539]Next, this polymerization nature monomer composition was thrown into said drainage system carrier fluid inside of the body, under N₂ atmosphere with an internal temperature of 60 **, the number of rotations of the high-speed agitating device was agitated for 15 minutes, maintaining 15000 rpm, and this polymerization nature monomer composition was corned. In then, the place where the agitating device was changed to the thing possessing a paddle impeller, and it held to the temperature at, agitating at 80 rpm, and the polymerization conversion of the polymerization nature vinyl system monomer reached to 50%. - styrene monomer 20 mass parts and phenol derivative condensation mixture of the following contents Three mass parts said -- annular -- condensate (A1-4):70 mass % -- said chain condensate (B1-4): -- the dissolution mixed liquor which consists of 30 mass % being dropped at said drainage system carrier fluid inside of the body, and, The granulation particles of the polymerization nature monomer composition while a polymerization is advancing were made to absorb. Then, temperature up of the reaction temperature was carried out to 80 **, and the polymerization reaction was completed in the place where polymerization conversion became about 100%.

[0540]A residual monomer is distilled off by scale loss pressing down after the end of a polymerization, dilute hydrochloric acid was added and the difficulty water solubility dispersing agent was made to rank second and to dissolve after cooling. After repeating backwashing by water several times, using the **** type ribbon dryer (made by Okawara Mfg.), the drying process was performed and the polymer particle (5A) was obtained.

[0541]Dry blending of the polymer particle (5A) 100 above-mentioned mass part and the hydrophobic oil processing silica pulverized coal (BET:200m²/g) 2 mass part was carried out with the Henschel mixer (made by Mitsui Mining & Smelting), and it was considered as the toner (5A) of this invention.

[0542]As for less than 0.950 particle toner, 0.027 and circularity were several 6 percent, 0.988 and circularity standard deviation were the molecular weight distribution by GPC, the circle equivalent number pitch diameter of this toner (5A) is 5.8 micrometers, and Mw/Mn of the degree of mean circle form in circularity frequency distribution was [the peak molecular weight was 20,000 and] 15.

[0543]The total ullage of the polymerization nature monomer in a toner (5A) was 77 ppm (styrene monomer: 60 ppm, a 2-ethylhexyl acrylate monomer and divinylbenzene monomer:0ppm). When the dispersion state of the wax component was observed by TEM, as shown in the mimetic diagram of drawing 14 (a), the shape of a ball was substantially presented into binding resin, and it was distributing.

[0544](The examples 23-25 of manufacture of a toner, and examples 1 and 2 of manufacture of the toner for comparison) Except changing a phenol derivative condensate, the kind of wax component, and an addition, Like said Example 1, after obtaining polymer particle (5B) = (5D), toner [of this invention] (5B) - (5D), and the toner for comparison (5a) and (5b) were prepared.

[0545]The phenol derivative condensate, the kind of wax component, and addition in the example of manufacture of each toner were summarized in Table 15.

[0546]

[Table 15]

トナーの処方内容

	トナー No.	フェノール誘導体縮合物						ワックス成分	
		含有量 (質量部)	環状縮合物		鎖状縮合物		低分子量縮合物		種類
			種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	(質量%)	
トナーの製造例 22	(5A)	3	A-14	70	BI-4	30	-	0	エチルワックス (mp=65°C)
トナーの製造例 23	(5B)	5	A1-12 A1-10	55 25	BI-3	17	BI-2 BI-1	2 1	"
トナーの製造例 24	(5C)	2	A1-8	50	BI-8	50	-	0	"
トナーの製造例 25	(5D)	7	A1-4	20	BI-12 BI-10	50 30	-	0	ネオペンチルワックス (mp=125°C)
比較用トナーの 製造例 1	(5a)	3	A1-14 A1-13	55 42	BI-10	3	-	0	ネオペンチルワックス (mp=70°C)
比較用トナーの 製造例 2	(5b)	5	-	0	BI-3	85	BI-2 BI-1	10 5	"

[0547](Example 3 of comparison manufacture of a toner) The mixture of the following material was carried out beforehand, coarse grinding of the kneaded material which carried out melt kneading and was cooled by the 2 axis extruder was carried out with the hammermill, the pulverizing thing obtained by pulverizing a coarse-grinding thing with a jet mill was classified, and it was considered as classification powder (5c).

- styrene 2-ethylhexyl *****-** vinylbenzene resin (peak molecular weight =20,000.)
Carbon black used in the example 22 of manufacture of Mw/Mn=5.5, and Tg=60 **100 mass part and a toner Unsaturated polyester used in the example 22 of manufacture of 7 mass parts and a toner Wax component used in the example 22 of manufacture of 4 mass parts and a toner 5 mass parts and a phenol derivative. (Annular condensate: A1-6) Three mass parts[0548]making it be

the same as that of the example 22 of manufacture of said toner using this classification powder (5c) -- the toner 5c for comparison -- the developer for comparison (5c) was prepared further. [0549]In the styrene monomer which originates in binding resin as a volatile constituent, in the toner for comparison (5c), 120 ppm and 12 ppm of 2-ethylhexyl acrylate monomers remained. Micro-disperse of the wax component was carried out.

[0550]Toner [of this invention obtained in the example of manufacture of the above-mentioned toner] (5A) - (5D) and the toner for comparison (5a) - (5c) many descriptions were summarized in Table 16, and were shown.

[0551]

[Table 16]

トナーの諸性状一覧

	トナー No.	円相当個数 平均粒径 (μm)	円形度頻度分布			ワックス成分の 分散状態 (r/R)	重合体単量体の 総残存量 (ppm)
			平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.950 未満の トナー粒子数 (個数%)		
トナーの製造例 22	(5A)	5.8	0.988	0.027	6	0.32	77
トナーの製造例 23	(5B)	5.5	0.984	0.031	10	0.54	85
トナーの製造例 24	(5C)	5.1	0.990	0.019	3	0.91	50
トナーの製造例 25	(5D)	5.7	0.975	0.039	14	0.05	94
比較用トナーの 製造例 1	(5a)	8.9	0.948	0.041	29	0.19	123
比較用トナーの 製造例 2	(5b)	4.5	0.919	0.055	43	0.29	210
比較用トナーの 製造例 3	(5c)	5.8	0.922	0.059	68	≤ 0.01	181

[0552](Examples 26-29 of manufacture of a toner) Change the kind and addition of colorant and a phenol derivative condensate, and. Except changing the temperature at the time of distilling off of a residual monomer, a decompression degree, the preset temperature of processing time and a cone type ribbon dryer, churning conditions, and processing time, like the example 22 of manufacture of the aforementioned toner, after obtaining polymer particle (5E) - (5H), toner (5E) - (5H) of this invention was prepared.

[0553]Colorant and the phenol derivative condensate in the example of manufacture of each toner, the kind of wax component, an addition and the toner (5E) of obtained this invention - (5H) many descriptions were summarized in Table 17, and were shown.

[0554]

[Table 17]

トトの処方内容、及び性状一覧

トナ No.	着色剤		7,2,1-トリフェニル化合物						7,2,1-成分		円相当面積 平均粒径 (μm)	円形度頻度分布			成分の 分散状態 (r/λ)	複合性 墨量体の 総存在量 (ppm)		
	種類	含有量 (質量部)	含有量 (質量部)	環状化合物		鎖状化合物		低分子量化合物		固相		含有量 (質量部)	平均 円形度	円形度 標準偏差			円形度 0.950 未満 のナ粒子数 (個数%)	
				種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	(質量%)									種類
トナ の 製造例 26	(SE)	カネウガ (粒径=55nm pH=7.5)	8	5	A2-6 A2-4	50 30	B2-4 B2-3	15 4	B2-2	1	液相ナ カネ ($m=88^\circ\text{C}$)	5	5.6	0.983	0.023	9	0.29	65
トナ の 製造例 27	(SF)	C.I. ヒョウタンナ 112	5	4	A2-12 A2-10	40 20	B2-3	38	B2-2 B2-1	3 1	液相ナ カネ ($m=80^\circ\text{C}$)	5	5.5	0.984	0.018	5	0.33	41
トナ の 製造例 28	(SE)	C.I. ヒョウタンナ 15	5	4	A2-8	85	B2-8 B2-6	20 15	-	0	↑	↑	5.4	0.985	0.018	5	0.32	45
トナ の 製造例 29	(SH)	カネウガ ナ	5	5	A2-4	15	B2-12 B2-10	50 35	-	0	↑	↑	5.2	0.972	0.029	12	0.30	57

[0555](Example 1 of photo conductor manufacture) An aluminum cylinder 30 mm in diameter and 254 mm in length was used as the base. The layer of composition of being shown in this base below was laminated by dip coating one by one, and the photo conductor drum (1) was produced.

[0556](1) Conductive coat layer : let what distributed the powder of tin oxide and titanium oxide to phenol resin be a subject. 15 micrometers of thickness.

(2) Under-coating layer : let denaturation nylon and copolyamide be subjects. 0.6 micrometer of thickness.

(3) Charge generating layer : let what distributed the azo pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin be a subject. 0.6 micrometer of thickness.

Charge transport layer : (4) What dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin (molecular weight 20,000 by the Ostwald viscosity method) with the mass

ratio of 8:10 is made into a subject, Furthermore, 10 mass % addition of a poly ethylene tetrafluoride granular material (particle diameter of 0.2 micrometer) was done to the total solid content, and it distributed uniformly. 25 micrometers of thickness.

[0557]The angle of contact over the water of the surface of the obtained photo conductor drum (1) was 95 degrees.

[0558]As for measurement of the angle of contact, Harmony Interface Science and an angle-of-contact meter CA-DS type were used for the device using pure water.

[0559](Example 2 of photo conductor manufacture) Except for not having added a poly ethylene tetrafluoride granular material (particle diameter of 0.2 micrometer), the charge transport layer of 25 micrometers of thickness was formed in the charge transport layer like the example 1 of photo conductor manufacture, and the photo conductor drum (2) was produced.

[0560]The angle of contact over the water of the surface of the obtained photo conductor drum (2) was 79 degrees.

[0561]The laser beam printer (Canon make: LBP-8Mark IV) of 600dpi was prepared as a <Example 29> image forming device. This device was converted and per minute 12 sheets were printed in process speed 80 mm/s (toner support speed variable) and LTR size paper. As shown in drawing 22, this device is uniformly charged in the photo conductor drum 36 (30 phi) using the charged roller 31 which impressed a direct current and an alternating current component. At this time, a dc component is controlled to a constant voltage and an alternating current component is controlled to constant current. After forming an electrostatic latent image and forming a toner image as a visible image with the toner 30 by exposing an image region by the laser beam 40 after electrification, it has the process of transferring a toner image to the transfer material 38 with the transfer roller 37 which impressed voltage.

[0562]Next, the developing container 32 in a process cartridge was converted. The middle resistance rubber roller (16 phi) which consists of silicone rubber which distributed carbon black instead of the aluminum sleeve which included the magnet which is a toner supply object, and adjusted resistance was made into the toner support 34, and the photo conductor 36 was contacted. The surface move direction and rotary peripheral speed of the toner support 34 are the direction in contacting parts with the photo conductor drum surface.

It drives so that it may become 150% to this photo conductor drum rotation peripheral speed. That is, the peripheral speed of toner support is 120 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0563]The spreading roller 35 was formed in the developing section, and this toner support was made to contact as a means to apply a toner to toner support. In the contact portion, the move direction of the surface of the spreading roller 35 applied the toner on toner support by making it rotate so that it may move to the move direction and counter direction of toner support. The braid 33 made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of this toner support top toner was attached. The braid which consists of urethane rubber is used as the cleaning member 39.

[0564]As a photo conductor, the process condition was set up using the photo conductor drum (1) manufactured in (the example 1 of photo conductor manufacture) satisfy the following developing conditions.

Photo conductor dark space potential -700V photo conductor bright section potential -150V
developing bias -450V (only dc component)

[0565]Although the character image of 4% of the printing face product ratio was continuously printed out by 100 sheets from the first stage and the image soil by image evaluation and poor electrification was evaluated using the toner (5A) under ordinary temperature normal-relative-humidity (25**/60RH%) environment, Each of image concentration, picture spilling, a picture middle omission, image fogging, dot reproducibility, and picture ghosts was good. Generating of cleaning defect was not seen, either.

[0566]Although it printed out by 5000 sheets continuously under low-humidity/temperature (15**/10RH%) environment after the end of image evaluation of initial 100-sheet o'clock and

image evaluation was performed again, initial 100-sheet imaging quality equivalent to o'clock was acquired. Although the toner layer thickness control blade, the photo conductor drum, and the cleaning blade were observed, it did not need for there to be also no adherence of a toner and to exchange. It was completely satisfactory also about fixability.

[0567](Valuation method)

(1) One side printed out the solid black image of the square which is 5 mm in the image concentration usual regular paper for copying machines (75 g/m^2), and copy density measured the relative concentration to the print-out picture of the blank space of 0.00 using "Macbeth reflection density meter RD918" (made in Macbeth).

B:1.35 or more [A:1.40 or more], C:1.00 or more [less than 1.40], and less than [less than 1.35] D:1.00 [0568](2) picture spilling -- it being spilling evaluation with the detailed small-gage wire in connection with the image quality of a graphical picture, and, Viewing estimated spilling of the toner to the reproducibility and the periphery of a line image at the time of printing out 1 dot line picture which scatters easilier in a regular paper (75 g/m^2) rather than spilling in a character image.

A: B: which hardly occurs but shows good line reproducibility -- D: with little [although spilling of C:some as which minor spilling is regarded is seen] influence on line reproducibility -- remarkable spilling is seen and inferior to line reproducibility [0569](3) Viewing estimated the middle omission (state of drawing 16 (b)) of the character part at the time of printing out the "**" character pattern shown in picture middle omission drawing 16 (a) in pasteboard (128 g/m^2).

A: hardly generating -- B: -- D: as which the middle omission of C:some as which a minor middle omission is regarded is regarded -- a remarkable middle omission is seen [0570](4) Tape and strip off the toner of the transfer residue complementary on the photo conductor at the time of image fogging solid white image formation on a miler tape, and measure the reflection density of what stuck it in the paper by "Macbeth reflection density meter RD918." It evaluated using the numerical value which deducted reflection density when the miler tape was stuck in the paper as it was from the obtained reflection density. Image fogging will be controlled, so that a numerical value is small.

C:0.07 or more [less than / B:0.03 or more / less than A:0.03 / 0.07] and D:1.00 or more [less than 1.00] [0571](5) It was easy to close an electric field by a dot reproducibility latent image electric field, the picture of the isolated dot pattern of a byway ($X=50$ micrometers) as shown in drawing 12 which is hard to reproduce was printed out, and the dot reproducibility was evaluated. In the deficit in 3-5 pieces [C:100], the deficit in 6-10 pieces [D:100] is [the deficit in A:100 pieces / the deficit in two or less pieces / B:100] 11 or more pieces. [0572](6) After printing out the beltlike image X of solid black of the length 1 by the width a shown in picture ghost drawing 17 (A), When halftone image Y of the length 1 was printed out by the width b ($>a$) shown in drawing 17 (B), viewing estimated the shading differences (portions of A of drawing 17 (C), B, and C) which appear on this halftone image.

A: D as which some shading differences are regarded in each of C:A, B, and C as which minor shading differences are regarded in the portions of B:B as which shading differences are not regarded at all, and C : remarkable shading differences are seen. [0573](7) Viewing estimated the influence of the situation and print-out picture of adherence of residual toner on toner layer thickness regulation BUREDOHE after matching print-out test termination with a toner layer thickness control blade.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although contamination has occurred, but there is C:adherence, there is much D:adherence with little influence on a picture, and it produces image unevenness [0574](8) Viewing estimated the crack of the photo conductor drum surface, the situation of adherence of a toner, and the influence on a print-out picture after matching print-out test termination with a photo conductor drum.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although the crack

has occurred on the surface, but there is C:adherence, there is much D:adherence with little influence on a picture, and it produces a vertical stripe-like image defect [0575](9) Viewing estimated the influence of the crack on the surface of a cleaning blade, or the adherence situation and print-out picture on residual toner after matching print-out test termination with a cleaning blade.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although the crack has occurred on the surface, but there is C:adherence, there is much D:adherence with little influence on a picture, and it produces an image defect [0576]An evaluation result is shown in Table 18.

[0577]It carried out like Example 29 except <Example 30> following.

[0578]The move direction of the surface of toner support is the direction in contacting parts with the surface of a photo conductor drum, and it drove so that it might become 200% to the rotary peripheral speed of this photo conductor drum. The peripheral speed of this toner support is 160 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0579]The process condition was set up satisfy the following developing conditions.

Developing bias -500V (only dc component)

[0580]Although the durability test of 5000 sheets was done supplying a toner, as for all, image concentration etc. are good, and did not generate cleaning defect, either, but acquired imaging quality equivalent to the first stage. Although the control blade, the photo conductor drum, and the cleaning blade were observed, it did not need for there to be no adherence and to exchange. An evaluation result is shown in Table 18.

[0581]As a <Examples 31-33> toner, it evaluated like Example 29 except using toner (5B) - (5D). The result obtained the in general good result, as shown in Table 18.

[0582]In the <comparative example 10> example 29, the same examination was done except for having used the toner for comparison (5a), and the photo conductor drum (2) of the example 2 of photo conductor manufacture.

[0583]The process condition was set up satisfy the following developing conditions.

Developing bias -350V (only dc component)

[0584]Under low-humidity/temperature environment, while carrying out the print-out examination, cleaning defect occurred. When print-out was continued to 5000 sheets, cleaning a cleaning blade whenever cleaning defect occurred, white Poti which originates a photo conductor cycle in some solid black images at toner fusion occurred.

[0585]Then, when photo conductors were exchanged, white Poti disappeared, but image concentration did not recover an early level. Reappearance of a 50-micrometer isolated dot is insufficient, and spilling is [line image] conspicuous. The result was shown in Table 18.

[0586]As a <comparative example 11-13> toner, it evaluated like Example 29 except for using toner (5a) - for comparison (5c). As for the result, since the phenol derivative condensate which has a specific structure in this invention was not used with a specific content ratio as shown in Table 18, a good result was not obtained.

[0587]

[Table 18]

評価結果一覧

	トナー	感光体 ドラム	常温常湿・初期 100枚						低温低湿・5000枚後					
			フタリツク画像評価						フタリツク画像評価					
			画像 濃度	飛び 散り	中抜け	カブリ	ドット 再現性	ゴースト	画像 濃度	飛び 散り	中抜け	カブリ	ドット 再現性	ゴースト
実施例 29	(5A)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 30	(5A)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 31	(5B)	(1)	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	B	B
実施例 32	(5C)	(1)	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B
実施例 33	(5D)	(1)	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B
比較例 10	(5a)	(2)	C	C	C	C	C	C	(D)	(D)	(C)	(D)	(D)	(D)
比較例 11	(5a)	(1)	C	C	B	C	C	C	C	D	C	D	C	D
比較例 12	(5b)	(1)	D	C	C	D	D	C	D	D	D	D	D	D
比較例 13	(5c)	(1)	B	C	C	C	D	C	C	D	D	D	D	D

※表中、() 内はドラム交換後の評価結果を示す。

[0588]In the used electrophotography device, in <Example 34> example 29, as the toner application roller 35 in the developing container 32, It evaluated by performing image formation like Example 29 except for changing so that bias voltage may be impressed from the bias applying means which is not illustrated by this toner application roller 35 using the sponge roller of layer structure.

[0589]-300V was impressed to the developing roller 34 at the time of this development only for the dc component as developing bias voltage, and only the dc component was impressed to the toner application roller 35 -450V as spreading bias voltage.

[0590]When it was similarly estimated as Example 29, as for all, image concentration etc. were stabilized, it is good, and cleaning defect was not generated, either, but the outstanding imaging quality was acquired. Matching with an image forming device was also good.

[0591]Full color image formation was performed using each of the development counters 54–57 of the image forming device shown in <Example 35> toner (5E) – (5H) drawing 23.

[0592]The cleaner which has a cleaning member which contacts the photo conductor surface as the 1st cleaning means for removing the toner which remains on the photo conductor surface after the 1st transfer process at an image forming device as shown in drawing 23 is formed between the 1st transfer section and the charging part charged in a photo conductor. After the 2nd transfer process, from the 2nd transfer section, the cleaner which has a cleaning member which contacts an intermediate transfer body surface as the 2nd cleaning means for removing the toner which remains in an intermediate transfer body surface is the downstream, and is formed in the downstream by the 1st transfer section.

[0593]As the development counters 54–57, the thing of the composition of the development counter 8 shown in drawing 23 was used.

[0594]The middle resistance rubber roller (16 phi) which consists of silicone rubber which distributed carbon black and adjusted resistance was made into the toner support 9, and the photo conductor was contacted. The surface move direction and rotary peripheral speed of the toner support 9 are the direction in the contacting parts on the surface of a photo conductor. It drives so that it may become 150% to this photo conductor rotary peripheral speed. That is, the peripheral speed of toner support is 120 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/S.

[0595]As a means to apply a toner to toner support, the sponge roller of monolayer composition was formed as the spreading roller 12, and this toner support was made to contact. In the contact portion, the toner was applied on toner support by making it rotate so that the move direction of the surface of a spreading roller may move to the move direction and counter direction of toner support. The braid 16 made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of this toner support top toner was attached.

[0596]As a photo conductor, the image formation condition was set up using the photo conductor drum (1) manufactured in (the example 1 of photo conductor manufacture) satisfy the following developing conditions and transferred bodies.

photo conductor dark space potential: –700V photo conductor bright section potential: —
developing bias: –450V (only dc component) impressed to –150V developing roller

Bias impressed to a toner application roller: –300V (only dc component)

Transfer bias: 300V impressed to intermediate transfer nature by the 1st transfer process (only dc component)

Transfer bias: 1000V impressed to a transfer roller by the 2nd transfer process (only dc component)

[0597]Heat fixing of the toner image transferred on the recording material by the above-mentioned image formation condition was carried out to the recording material with a following heat fixing device.

[0598]The anchorage device of the hot calender roll method without an oil application function was used for the heat fixing device 70. At this time, the top tread roller 68 and the lower roller 69 used what has a surface layer of fluororesin, and the diameter of the roller was 60 mm. Fixing temperature set 150 ** and nip width as 7 mm.

[0599]When the continuation image output test of 3000 sheets was done using the image forming device of the above-mentioned composition, the high-definition full color image which does not have image soil at high concentration was obtained.

[0600]Matching with an image forming device was also good.

[0601]The career was mixed to <Example 36> toner (5E), the binary system developer was prepared, and when this binary system developer was used for the image forming device shown in

drawing 20 and drawing 21 and image formation was performed in process speed 180mm/sec, the quality picture which does not have image soil at high concentration was acquired. Matching with an image forming device was also completely satisfactory.

[0602]Evaluation was performed like Example 29.

[0603]Toner density was set up to 6% using the ferrite carrier which carried out the coat of the surface with a mean particle diameter of 60 micrometers by silicone series resin as a career of the above-mentioned binary system developer.

[0604]An evaluation result is shown in Table 19.

[0605]As a <Example 37> photo conductor, it evaluated like Example 36 except using the photo conductor drum (2) of the example 2 of photo conductor manufacture. Although the result was a little inferior as compared with Example 36 as shown in Table 19, the in general good result was obtained.

[0606]As a <Examples 38-40> toner, it evaluated like Example 36 except using - (5F) (5H). The result obtained the in general good result, as shown in Table 19.

[0607]As a <comparative example 14> toner, it evaluated like Example 36 except using the toner for comparison (5c). As for the result, since the phenol derivative condensate which has a specific structure in this invention was not used with a specific content ratio as shown in Table 19, a good result was not obtained.

[0608]

[Table 19]

評価結果一覧														
	トナー	感光体 ドラム	常温常湿・初期 100 枚						低温低湿・5000 枚後					
			プリントアウト画像評価						プリントアウト画像評価					
			画像濃度	飛び散り	中抜け	カブリ	ドット再現性	画像濃度	飛び散り	中抜け	カブリ	ドット再現性	規制プレート	感光体ドラム
実施例 36	(5E)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 37	(5E)	(2)	A	A	B	A	B	A	B	B	B	B	B	B
実施例 38	(5F)	(1)	A	A	A	A	A	A	B	B	C	B	B	C
実施例 39	(5G)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 40	(5H)	(1)	A	A	A	B	B	A	B	B	B	C	A	C
比較例 14	(5c)	(1)	B	B	C	C	D	C	D	C	D	D	B	D

[0609](Example 30 of manufacture of a toner) In 4 mouth flask for 2 l. possessing a high-speed agitating device Clare mix (made by M Technique Co., Ltd.), The ion exchange water 700g and 0 and the 1 mol/L- Na_3PO_4 solution 800g were thrown in, the number of rotations of the high-speed agitating device was set as 15000 rpm, and 65 ** was made to warm. 1.0 mol/L- CaCl_2 solution 70 mass part was added here, and the drainage system carrier fluid object containing minute difficulty water solubility dispersing agent $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was prepared.

[0610]On the other hand, it is - styrene monomer as a dispersoid. 61 mass parts and n-butyl acrylate monomer 19 mass parts and divinylbenzene monomer 0.1 mass part and carbon black (particle diameter = 35 nm) pH=8.5 5 mass part and unsaturated polyester resin Three mass parts (condensation polymer [of epoxidation bisphenol A and fumaric acid], and peak molecular weight =4500)

- Ester wax (melting point = 70 **) After distributing the mixture which consists of ten mass

parts for 3 hours using attritor (made by Mitsui Mining & Smelting), 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 4 mass part was added, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0611]Next, this polymerization nature monomer composition was thrown into said drainage system carrier fluid inside of the body, under N₂ atmosphere with an internal temperature of 70 **, the number of rotations of the high-speed agitating device was agitated for 15 minutes, maintaining 15000 rpm, and this polymerization nature monomer composition was corned. In then, the place where the agitating device was changed to the thing possessing a paddle impeller, and it held to the temperature at, agitating at 80 rpm, and the polymerization conversion of the polymerization nature vinyl system monomer reached to 50%. - styrene monomer 20 mass parts and phenol derivative condensation product mixture of the following contents Two mass parts said -- annular -- condensate (A2-4):50 mass % -- said chain condensate (B-2-4): -- the dissolution mixed liquor which consists of 50 mass % being dropped into said hydrogen content powder medium, and, The granulation particles of the polymerization nature monomer composition while a polymerization is advancing were made to absorb. Then, temperature up of the reaction temperature was carried out to 80 **, and the polymerization reaction was completed in the place where polymerization conversion became about 100%.

[0612]A residual monomer is distilled off by scale loss pressing down after the end of a polymerization, dilute hydrochloric acid was added and the difficulty water solubility dispersing agent was made to rank second and to dissolve after cooling. After repeating backwashing by water several times, using the cone type ribbon dryer (made by Okawara Mfg.), the drying process was performed and the polymer particle (6A) was obtained.

[0613]Dry blending of the polymer particle (6A) 100 above-mentioned mass part and the hydrophobic oil processing silica pulverized coal (BET:200m²/g) 2 mass part was carried out with the Henschel mixer (made by Mitsui Mining & Smelting), and it was considered as the toner (6A) of this invention.

[0614]As for less than 0.950 particle toner, 0.029 and circularity were several 9 percent, 0.984 and circularity standard deviation were the molecular weight distribution by GPC, the circle equivalent number pitch diameter of this toner (6A) is 5.5 micrometers, and Mw/Mn of the degree of mean circle form in circularity frequency distribution was [the peak molecular weight was 13,000 and] 25.

[0615]The total ullage of the polymerization nature monomer in a toner (6A) was 60 ppm (styrene monomer: 60 ppm, n-butyl acrylate monomer and divinylbenzene monomer:0ppm). When the dispersion state of the wax component was observed by TEM, as shown in the mimetic diagram of drawing 14 (a), the shape of a ball was substantially presented into binding resin, and it was distributing.

[0616](The examples 31-33 of manufacture of a toner, and examples 4 and 5 of manufacture of the toner for comparison) Except changing a phenol induction condensate, the kind of wax component, and an addition, Like said example 30 of manufacture, after obtaining polymer particle (6B) - (6D), toner [of this invention] (6B) - (6D), and the toner for comparison (6a) and (6b) were prepared.

[0617]The phenol derivative condensate, the kind of wax component, and addition in the example of manufacture of each toner were summarized in Table 20.

[0618]

[Table 20]

トナーの処方内容										
	トナー No.	フェノール誘導体縮合物						ワックス成分		
		含有量 (質量部)	環状縮合物		鎖状縮合物		低分子量縮合物		種類	含有量 (質量部)
			種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	(質量%)		
トナーの製造例 30	(8A)	2	A2-4	50	B2-4	50	-	0	エタノールワックス (mp=70℃)	10
トナーの製造例 31	(8B)	3	A2-12 A2-10	60 30	B2-3	8	B2-2 B2-1	3 1	"	5
トナーの製造例 32	(8C)	1	A2-8	70	B2-8	30	-	0	"	30
トナーの製造例 33	(8D)	5	A2-4	10	B2-12 B2-10	80 30	-	0	n-ブチルアルコールワックス (mp=125℃)	8
比較用トナーの 製造例 4	(8a)	3	A2-14 A2-13	65 33	B2-10	2	-	0	n-ブチルアルコールワックス (mp=75℃)	10
比較用トナーの 製造例 5	(8b)	5	-	0	B2-3	85	B2-2 B2-1	10 5	"	10

[0619](Example 6 of comparison manufacture of a toner) The mixture of the following material was carried out beforehand, coarse grinding of the kneaded material which carried out melt kneading and was cooled by the 2 axis extruder was carried out with the hammermill, the pulverizing thing obtained by pulverizing a coarse-grinding thing with a jet mill was classified, and it was considered as classification powder (6c).

- Styrene n-butyl acrylate divinylbenzene resin 100 mass parts (peak molecular weight =13,000, Mw/Mn=3.5, Tg = 55 **)
- Carbon black used in the example 30 of manufacture of the toner Unsaturated polyester resin used in the example 30 of manufacture of 8 mass parts and a toner Wax component used in the example 30 of manufacture of 3 mass parts and a toner 10 mass parts and phenol derivative

(annular condensate: A1-6) Two mass parts[0620]making it be the same as that of the example 30 of manufacture of said toner using this classification powder (6c) — the toner for comparison (6c) — the developer for comparison (6c) was prepared further.

[0621]In the styrene monomer which originates in binding resin as a volatile constituent, in the toner for comparison (6c), 145 ppm and 8 ppm of n-butyl acrylate monomers remained. Micro-disperse of the wax component was carried out.

[0622]Toner [of this invention obtained in the example of manufacture of the above-mentioned toner] (6A) – (6D) and the toner for comparison (6a) – (6c) many descriptions were summarized in Table 21, and were shown.

[0623]

[Table 21]

	トナー No.	円相当個数 平均粒径 (μ m)	円形度頻度分布			ワックス成分の 分散状態 (r/R)	重合性単量体の 装残存量 (ppm)
			平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.950 未満の トナー粒子数 (個数%)		
トナーの製造例 30	(6A)	5.5	0.984	0.029	9	0.64	60
トナーの製造例 31	(6B)	5.7	0.982	0.033	11	0.29	68
トナーの製造例 32	(6C)	5.4	0.991	0.020	4	0.93	72
トナーの製造例 33	(6D)	5.9	0.980	0.036	13	0.06	106
比較用トナーの 製造例 4	(6a)	7.4	0.940	0.037	39	0.63	134
比較用トナーの 製造例 5	(6b)	4.9	0.918	0.049	55	0.42	226
比較用トナーの 製造例 6	(6c)	5.8	0.929	0.058	47	≤ 0.01	153

[0624](Examples 34-37 of manufacture of a toner) Change the kind and addition of colorant and a phenol derivative condensate, and. Except changing the temperature at the time of distilling off of a residual monomer, a decompression degree, the preset temperature of processing time and a cone type ribbon dryer, churning conditions, and processing time, like the example 30 of manufacture of the aforementioned toner, after obtaining polymer particle (6E) – (6H), toner (6E) – (6H) of this invention was prepared.

[0625]Colorant and the phenol derivative condensate in the example of manufacture of each toner, the kind of wax component, an addition and the toner (6E) of obtained this invention – (6H) many descriptions were summarized in Table 22, and were shown.

[0626]

[Table 22]

トナーの処方内容、及び性状一覧

トナー No.	着色剤	アクリル誘導体複合物								ワックス成分		円形度頻度分布				成分の 分散状態 (r/λ)	重合性 単量体の 総存在量 (ppm)
		種類	含有量 (質量部)	環状複合物		鎖状複合物		低分子量複合物		固相 (質量部)	含有量 (質量部)	平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.950 未満 のトナー粒子数 (個数%)			
				種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	(質量%)						種類		
トナーの 製造例 34	ホセナブメカ (粒径=55nm pH=7.5)	8	4	Al-6 Al-4	40 20	Bl-4 Bl-3	20 17	Bl-2 Bl-1	2 1	高級アロハ ワックス ($m_p=85^{\circ}\text{C}$)	5	4	0.988	0.030	7	0.33	76
トナーの 製造例 35	C.I. ヒキタナフト 112	5	3	Al-12 Al-10	20 50	Bl-3	28	Bl-2	2	高級アロハ ($m_p=85^{\circ}\text{C}$)	5	4	0.991	0.027	9	0.32	48
トナーの 製造例 36	C.I. ヒキタナフト 15	5	3	Al-8	40	Bl-8 Bl-6	40 20	-	0	↑	↑	↑	0.985	0.032	11	0.29	51
トナーの 製造例 37	アセナブメカ 32	5	4	Al-4	20	Bl-12 Bl-10	50 30	-	0	↑	↑	↑	0.981	0.034	10	0.30	55

[0627]The 600dpi laser beam printer (Canon make: LBP-860) was prepared as an image forming device shown in <Example 41> drawing 22, and process speed was converted into 94 mm/s.

[0628]The cleaning rubber braid in a process cartridge was removed, the electrifying system of the device was made into the contact electrification which contacts a rubber roller, and impressed electromotive force was made into the dc component (-1400V). They are the part which is speeding up process speed, and uniform electrification of a photo conductor with severe conditions.

[0629]As a photo conductor, the photo conductor drum (1) manufactured in the example 1 of photo conductor manufacture was used.

[0630]Next, the developing section in a process cartridge was converted. The photo conductor was made to contact using the middle resistance rubber roller (16 phi, the 45 hardness ASKER C,

resistance 10^5 Ω -cm) which consists of urethane foam instead of the stainless steel sleeve which is toner support. The move direction of the surface of this toner support is the move direction and the direction of the photo conductor surface.
It drives so that it may become 130% to this photo conductor rotary peripheral speed.

[0631]As a means to apply a toner to toner support, the developing section was made to contact this toner support, and the spreading roller was formed in it. The braid made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of a toner was attached on this toner support. Developing bias voltage impressed to the toner support at the time of development was used only as the DC component ($-450V$).

[0632]Reconstruction of an image forming device and process condition setting out were performed so that reconstruction of these process cartridges might be suited.

[0633]Photo conductor electrification potential set dark space potential to $-800V$, and set bright section potential to $-150V$. The paper of 75 g/m^2 was used as a transfer material.

[0634]Although the character image of 4% of the printing face product ratio was continuously printed out by 100 sheets from the first stage and the image soil by image evaluation and poor electrification was evaluated using the toner (6A) under ordinary temperature normal relative humidity ($25^\circ\text{C}/60\text{RH}\%$) environment, Each of image concentration, image soil, transfer nature, image fogging, and dot reproducibility was good. When the amount of toner adhesion [mg] of the unit surface area [cm^2] hit of a charged roller was measured, it was dramatically as minor as 0.01 mg/cm^2 .

[0635]Although it printed out by 5000 sheets continuously under high-humidity/temperature ($30^\circ\text{C}/80\text{RH}\%$) environment after the end of image evaluation of initial 100-sheet o'clock and image evaluation was performed again, initial 100-sheet imaging quality equivalent to o'clock was acquired. Although the photo conductor drum and the developing roller were observed, it did not need for there to be also no toner fusion and to exchange. It was completely satisfactory also about fixability.

[0636](Valuation method)

(1) Evaluate like the image concentration example 29.

[0637](2) Viewing estimated the image soil at the time of printing out the halftone image which comprises a 1 dot of image soil 1 dot line space.

A: not generating -- B: -- C: as which minor dirt is regarded -- D: as which the dirt of the shape of a detailed sunspot is regarded -- periodic band-like dirt and vertical stripe-like dirt are seen

[0638](3) Tape and strip off the toner of the transfer residue complementary on the photo conductor at the time of transfer nature solid black image formation on a miler tape, and measure the reflection density of what stuck it in the paper by "Macbeth reflection density meter RD918." It evaluated using the numerical value which deducted reflection density when the miler tape was stuck in the paper as it was from the obtained reflection density. Transfer nature will be good, so that a numerical value is small.

B:0.03 or more [less than A:0.03], C:0.07 or more [less than 0.07], and D:0.10 or more [less than 0.10] [0639](4) Evaluate like the image fogging example 29.

[0640](5) Evaluate like the dot reproducibility example 29.

[0641](6) The toner mass per unit area which adhered on the charged roller dirt charged roller was measured. It is so good that there are few amounts of toner adhesion.

More than less than 0.35 mg/cm^2 C: 0.35 mg/cm^2 is [more than less than A: 0.20 mg/cm^2 / 0.20 mg/cm^2] more than less than 0.55 mg/cm^2 D: 0.55 mg/cm^2 . [0642](7) Viewing estimated

the influence of the situation and print-out picture on adherence of residual toner to a developing roller after matching print-out test termination with a developing roller.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although contamination has occurred, but there is C:adherence, there is much D:adherence with little

influence on a picture, and it produces image unevenness [0643](8) Viewing estimated the crack of the photo conductor drum surface, the situation of adherence of a toner, and the influence on a print-out picture after matching print-out test termination with a photo conductor drum.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although the crack has occurred on the surface, but there is C:adherence, there is much D:adherence with little influence on a picture, and it produces a vertical stripe-like image defect [0644](9) Viewing estimated the influence of the crack on the surface of a fixing roller, or the adherence situation and print-out picture on residual toner after matching print-out test termination with an anchorage device.

A: adherence -- ungenerated B: -- although adherence is hardly generated although the crack has occurred on the surface, but there is C:autohesion, there is much D:adherence with little influence on a picture, and it produces an image defect [0645]An evaluation result is shown in Table 23.

[0646]<Example 42> process speed was made the rise at 120 mm/s, and it evaluated like Example 41 except for using the photo conductor drum (2) of the example 2 of photo conductor manufacture. The result was an in general good result, although it was a little inferior by the rise of process speed, and change of a photo conductor drum as compared with Example 41 since it became severer conditions as shown in Table 23.

[0647]As a <Examples 43-45> toner, it evaluated like Example 41 except for using toner (6B) - (6D). A result is shown in Table 23.

[0648]Except for using the toner for the <comparative example 15> comparison (6a), and a photo conductor drum (2), it evaluated like Example 41. As shown in Table 23, remarkable image soil generated the result from the first stage, and since the continuous print of 5000 sheets under high-humidity/temperature was difficult, evaluation was stopped on the way reluctantly.

[0649]As a <comparative example 16-18> toner, it evaluated like Example 41 except for using toner (6a) - for comparison (6c). Since the phenol derivative condensate which has a specific structure in this invention for a result as shown in Table 23 was not used with a specific content ratio, a good result was not obtained.

[0650]

[Table 23]

評価結果一覧

	トナー	感光体 ドラム	常温常湿・初期 100 枚						高温高湿・5000 枚後								
			プリントアウト画像評価						プリントアウト画像評価								
			帯電			帯電			帯電			帯電					
			画像濃度	画像汚れ	転写性	画像かぶり	ドット再現性	ローラ汚れ	画像濃度	画像汚れ	転写性	画像かぶり	ドット再現性	ローラ汚れ			
実施例 41	(6A)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 42	(6A)	(2)	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
実施例 43	(6B)	(1)	A	A	A	B	B	B	A	C	B	C	B	C	B	B	A
実施例 44	(6C)	(1)	A	A	A	A	B	A	B	C	B	C	B	C	B	A	B
実施例 45	(6D)	(1)	A	B	A	B	B	B	A	B	A	B	C	C	A	B	B
比較例 15	(6a)	(2)	C	D	C	D	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 16	(6a)	(1)	C	B	B	C	C	C	C	D	C	D	D	D	C	D	D
比較例 17	(6b)	(1)	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	C
比較例 18	(6c)	(1)	B	C	D	C	C	C	C	D	D	C	D	D	C	D	C

[0651]In the used image forming device, in <Example 46> example 41, as the toner application roller 35 in the developing container 32, It evaluated by performing image formation like Example 41 except for changing so that bias voltage may be impressed from the bias applying means which is not illustrated by this toner application roller 35 using the sponge roller of layer structure. As developing bias voltage impressed to the developing roller 34 at the time of this development, only the dc component was impressed -300V and only the dc component was impressed to the toner application roller 35 -480V as spreading bias voltage.

[0652]Compared with Example 41, image concentration and fogging control were stabilized, it was

good, and the toner adhesion to the charged roller top was also minor, development and cleaning was also attained, and the evaluation result acquired the outstanding imaging quality.

[0653]Matching with an image forming device was also good.

[0654]<Example 47> Full color image formation was performed using each of the development counters 54–57 of the manufactured toner (6E) and the image forming device which shows drawing 23 – (6H).

[0655]The cleaner which has the 1st cleaning member for carrying out cleaning removal of the toner which exists in the after [a transfer process] photo conductor drum surface as shown in drawing 23 in an image forming device, As a cleaning means for removing the toner which is not formed between a transfer section and a developing section, but remains in an intermediate transfer body surface after the 2nd transfer process, From the 2nd transfer section, the cleaner which has a cleaning member which contacts an intermediate transfer body surface is the downstream, and is formed in the upstream by the 1st transfer section.

[0656]As the development counters 54–57, the thing of the composition of the development counter 8 shown in drawing 24 was used. By the charging part, by impression of electrifying bias, after the toner which remains on the 1st after-transfer photo conductor drum surface arranged ~~the electrified polarity of the toner with negative polarity, it was made the composition which~~ makes only the toners which exist in a non image region by a developing section at the time of development collect in a development counter.

[0657]In the development counter 8, the middle resistance rubber roller (16 phi) which consists of silicone rubber which distributed carbon black and adjusted resistance was made into the toner support 9, and the photo conductor was contacted. The surface move direction and rotary peripheral speed of the toner support 9 are the direction in the contacting parts on the surface of a photo conductor.

It drives so that it may become 150% to this photo conductor rotary peripheral speed.

That is, the peripheral speed of toner support is 120 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0658]The sponge roller of monolayer composition was formed as the spreading roller 12, and was made to contact this toner support as a means to apply a toner to toner support. In the contact portion, the move direction of the surface of the spreading roller 12 applied the toner on toner support by making it rotate so that it may move to the move direction and counter direction of toner support. The braid 16 made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of this toner support top toner was attached.

[0659]The image formation condition was set up using the photo conductor drum (1) manufactured in (the example 1 of photo conductor manufacture) as a photo conductor satisfy the following developing conditions and transfer conditions.

photo conductor dark space potential: –700V photo conductor bright section potential: --

developing bias:–450V (only dc component) impressed to –150V developing roller

Bias which carries out toner-application-roller impression: –300V (only dc component)

Transfer bias:350V impressed to an intermediate transfer body by the 1st transfer process (only dc component)

Transfer bias:1100V impressed to a transfer roller by the 2nd transfer process (only dc component)

[0660]Heat fixing of the toner image transferred on the recording material by the above-mentioned image formation condition was carried out to the recording material with a following heat fixing device.

[0661]The anchorage device of the hot calender roll method without an oil application function was used for the heat fixing device 70. At this time, the top tread roller 68 and the lower roller 69 used what has a surface layer of fluororesin, and the diameter of the roller was 60 mm. Fixing temperature set 150 ** and nip width as 7 mm.

[0662]When the continuation image output test of 2000 sheets was done using the image forming device of the above-mentioned composition, the high-definition full color image which does not

have image soil at high concentration was obtained.

[0663]The toner adhesion mass on a charged roller was as minor as 0.35 mg/cm^2 , and its matching with other image forming devices was also good.

[0664]The career was mixed to <Example 48> toner (E), the binary system developer was prepared, and when this binary system developer was used for the image forming device shown in drawing 20 and drawing 21 and image formation was performed in process speed 180mm/sec, the quality picture which does not have image soil at high concentration was acquired. There was no problem also in matching with an image forming device.

[0665]Evaluation was performed like Example 40.

[0666]Toner density was set up to 7% using the ferrite carrier which carried out the coat of the surface with a mean particle diameter of 60 micrometers by silicone series resin as a career of the above-mentioned binary system developer.

[0667]An evaluation result is shown in Table 24.

[0668]As a <Example 49> photo conductor, it evaluated like Example 48 except using the photo conductor drum (2) of the example 2 of photo conductor manufacture. Although the result was a little inferior as compared with Example 48 as shown in Table 24, the in general good result was obtained.

[0669]As a <Examples 49-52> toner, it evaluated like Example 48 except using - (6E) (6H). Although the result was a little inferior as compared with Example 48 as shown in Table 24, the in general good result was obtained.

[0670]As a <comparative example 19> toner, it evaluated like Example 48 except using the toner for comparison (6c). The toner polluted charge members remarkably and the result became a remarkable image defect by poor electrification, as shown in Table 24.

[0671]

[Table 24]

評価結果一覧

	トナー	感光体 ドラム	常温常湿・初期 100 枚					高温高湿・5000 枚後											
			プリントアウト画像評価					帯電 ローラ 汚れ	プリントアウト画像評価										
			画像 濃度	画像 汚れ	転写性	画像 かぶり	ドット 再現性		帯電 ローラ 汚れ	画像 濃度	画像 汚れ	転写性	画像 かぶり	ドット 再現性	帯電 ローラ 汚れ	画像形成装置マシナリ評価			
																現像 ローラ	感光体 ドラム	定着 装置	
実施例 48	(6E)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 49	(6E)	(2)	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	A
実施例 50	(6F)	(1)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	B	B	B	B	B	B	B
実施例 51	(6G)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	A	A	A	B	B
実施例 52	(6H)	(1)	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C	A	A	A	B	B
比較例 18	(6c)	(1)	B	C	D	B	C	D	D	C	D	C	D	D	C	C	D	D	D

[0672]

[Effect of the Invention]The toner of this invention 1 is excellent in low temperature fixability and high-temperature-offset-proof nature, and its electrification quantity of a toner is good and it is excellent in development nature (a toner electrification amount, image concentration) or transfer nature at the time of several multi-sheet durability. The quality transparency picture excellent in the transparency of the fixed image of an OHP film can be provided.

[0673]The toner of this invention 2 is excellent in electrophotographic properties, gives a high definition picture, and is excellent in electrifying stability, and there is also little contamination to

a developer attachment component, a photo conductor, a fixing assembly, etc. It is a toner which is excellent also in fixability and the stability at the time of storage.

[0674]The multiple oxide which contained Fe and Mn at least, and was processed with the organic compound in the surface is used for the toner of this invention 3 as colorant. Since this colorant is excellent in tinting strength and dispersibility, even if it uses the toner of this invention 3 for any of an one-ingredient developer and a two component developer, the image quality of the high image density and the high resolution which do not have fogging under high-humidity/temperature is obtained by being stabilized, and it shows the outstanding endurance without toner scattering etc.

[0675]according to this invention 4 -- high-humidity/temperature -- without spoiling image quality also under the following severe conditions, weld with a photo conductor member does not arise, but the toner which was excellent in the endurance which cannot pollute the surface of toner support, such as a career and a sleeve, easily is provided.

[0676]According to this invention 5, an electrifying characteristic is improved by making the phenol derivative condensate which has a specific structure exist with a specific content ratio in a toner.

[0677]~~Since the electrification controllability of the toner under low-humidity/temperature environment is improved especially, when using for an one-ingredient contact development method, high-definition image reproduction becomes possible, and. The electrification quantity of the development toner on a photo conductor can be controlled properly, and the fall of the cleaning nature by superfluous electrification of the toner of a transfer residue complementary can be prevented. It can apply by low cost, without adding an auxiliary member to a development and cleaning process also to an image formation method with quick process speed.~~

[0678]According to this invention 6, since electrification controllability is improved by making the phenol derivative condensate which has a specific structure exist with a specific content ratio in a toner, a high-definition picture is acquired.

[0679]When using a development and cleaning system, the electrified polarity control by charge members and electrification quantity control of the toner of a transfer residue complementary on a photo conductor are made more certainly and uniformly, and the more stable recovery nature and development nature of the toner of the transfer residue complementary in a developing process can be obtained. It can apply by low cost, without adding an auxiliary member to a development and cleaning process also to an image formation method with quick process speed.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a rough explanatory view of the device which measures the TORIBO charge quantity of a toner.

[Drawing 2] A release agent is a mimetic diagram of the section of the particle toner intension-ized by coat resin.

[Drawing 3] It is a schematic diagram of the developer with which the toner of this invention may be applied.

[Drawing 4] It is a schematic diagram for full color or explaining the image formation method of multicolor.

[Drawing 5] It is a schematic diagram for explaining other image formation methods.

[Drawing 6] It is a schematic diagram for explaining other image formation methods.

[Drawing 7] It is a schematic diagram showing an example of a developer.

[Drawing 8] It is a schematic diagram showing an example of other developers.

[Drawing 9] It is a schematic diagram of the color image output device using the intermediate transfer belt used for the example of this invention.

[Drawing 10] It is a decomposition inclination figure of the important section of the anchorage device used for the example of this invention.

[Drawing 11] It is an expansion cross-sectional view of an important section showing the film state at the time of un-driving of the anchorage device used for the example of this invention.

[Drawing 12] It is an explanatory view of the byway isolated dot pattern for checking the developing characteristic of a toner.

[Drawing 13] It is a schematic diagram of the process of the electrophotography device preferably used for the image formation method of this invention.

[Drawing 14] It is a mimetic diagram showing an example of the section of the particle toner which has included the wax component.

[Drawing 15] It is a figure showing typically the image formation method using one ingredient of contact developer used as an example of the example of the image formation method of this invention.

[Drawing 16] It is an explanatory view of a picture middle omission.

[Drawing 17] It is an explanatory view of a picture ghost.

[Drawing 18] It is a schematic diagram of a full color image forming device.

[Drawing 19] It is a schematic diagram showing an example of a developer.

[Drawing 20] It is a schematic diagram of the image forming device used for the example of this invention.

[Drawing 21] It is a schematic diagram of the image forming device used for the example of this invention.

[Drawing 22] It is a schematic diagram of the image forming device used for the example of this invention.

[Drawing 23] It is a schematic diagram of a full color image forming device.

[Drawing 24] It is a schematic diagram showing an example of a developer.

[Drawing 25] It is an explanatory view of the measuring method of the electrical resistance of a developing roller.

[Translation done.]

刊行物 4

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-372806

(P2002-372806A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	5/147
	5/147		5 0 4
	9/00		9/00
	9/08		9/08
	3 1 1		3 1 1
	3 6 5		3 6 5
		15/02	1 0 1
			2 H 0 0 5
			2 H 0 3 1
			2 H 0 3 3
			2 H 0 6 8
			2 H 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数133 O L (全 91 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-181343(P2001-181343)

(22) 出願日 平成13年6月15日 (2001.6.15)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

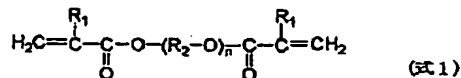
(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性に優れ、耐高温オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体、着色剤、極性樹脂、エステル系ワックス及び下記式で示される架橋剤からなる重合性単量体組成物を重合して得られるトナーであって、該トナーの135℃・68.6N(荷重7kg)におけるメルトインデックス(MI)値が、10~100g/10minであることを特徴とする。

【化1】

【式中、R₁は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示し、R₂は炭素数2~6の直鎖または分枝状アルキレン基を示し、nは0~20を示す。】

【添付書類】

91 072

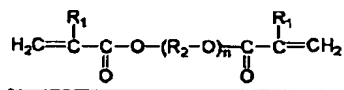
(2)

特開2002-372806

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性単量体、着色剤、極性樹脂、エステル系ワックス及び下記式で示される架橋剤からなる重合性単量体組成物を重合して得られるトナーであって、該トナーの135℃・荷重68.6N(7kg)におけるメルトインデックス(MI)値が、10～100g/10mlnであることを特徴とするトナー。

【化1】



【式中、R₁は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、R₂は炭素数2～6の直鎖または分枝状アルキレン基を示し、nは0～20を示す。】

【請求項2】 該トナーのTHF可溶成分のGPCのクロマトグラムにおいて、メインピーク分子量Mpが5000～50000であり、重量平均分子量Mwが50000～100000であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、平均円形度が、0.95～1.00であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該架橋剤の添加量が重合性単量体100質量部に対して、0.01～5質量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該極性樹脂の酸価が、1～35(mgKOH/g)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該極性樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載のトナーの製造方法において、該重合性単量体組成物を、分散

剤を含有する水系媒体中で重合することにより得ることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項8】 該水系媒体がpH4.5から8.5に調整されることを特徴とする請求項7に記載のトナーの製造方法。

【請求項9】 少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなるトナーにおいて、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間tの間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T_g)、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T₂₄)が、以下の関係を満たし、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$5 < T_g - T_{24} < 75 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$100 < T_g + T_{24} < 180 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (分)}$$

②. T_gを決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

③. 該トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が3×10³～5×10⁵の範囲にピーク分子量を有し、

④. 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径D₁(μm)が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満である、ことを特徴とするトナー。

【請求項10】 ワックス成分が炭素数10～60の長鎖エステル基を1つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項9に記載のトナー。

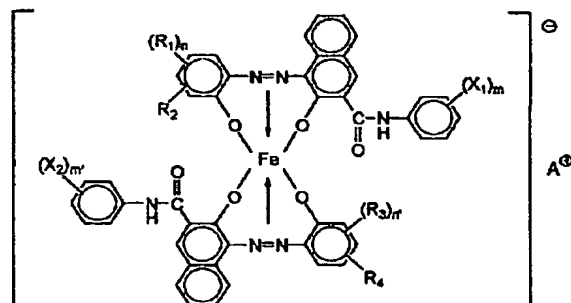
【請求項11】 下記一般式(I)に示される荷電制御剤を少なくとも一つ以上含有する請求項9又は10に記載のトナー。

【化2】

(3)

特開2002-372806

一般式 (I)



【式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は1～3の整数を表し、 R_1 および R_3 は水素原子、炭素数1～18のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数1～18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_6$ を表し、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい。また、 n および n' は1～3の整数を表し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表し、 R_6 はアルキル基、アリール基を表し、 A^\oplus は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。】

【請求項12】 T_1 を決定する成分の酸価 (AV_1)、水酸基価 (OHV_1)、還流24時間後に抽出される可溶分の酸価 (AV_{24})、水酸基価 (OHV_{24}) が以下の関係式

$$|AV_{24} - AV_1| \leq 5 \text{ (mg KOH / (可溶分 1 g あたり))}$$

$$|OHV_{24} - OHV_1| \leq 5 \text{ (mg KOH / (可溶分 1 g あたり))}$$

をいずれも満たすことを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 外周に厚さ10～200nmの連続する層を有するトナー粒子が95個数%以上存在することを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーの平均円形度が0.970～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載の

トナー。

【請求項15】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 シード重合法により、表面層を形成させたことを特徴とする請求項9乃至15のいずれかに記載のトナー。

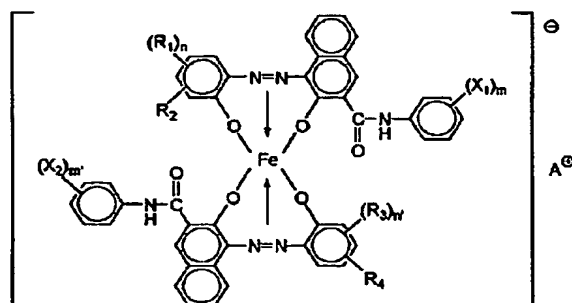
【請求項17】 少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及び下記一般式(I)に示される荷電制御剤を少なくとも一つ以上含有する微小粒子に、少なくとも一つ以上の重合性単量体及び重合開始剤を必須成分とする重合性単量体組成物を添加して、シード重合することにより表面層を形成させることを特徴とするトナーの製造方法。

【化3】

(4)

特開2002-372806

一般式(1)



【式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は1～3の整数を表し、 R_1 および R_3 は水素原子、炭素数1～18のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数1～18のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は —C(=O)—O—R_5 を表し、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい。また、 n および n' は1～3の整数を表し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表し、 R_5 はアルキル基、アリール基を表し、 A^\oplus は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。】

【請求項18】 前記微小粒子を懸濁重合法あるいは乳重合法により製造し、その重合転化率が30～95%であるときにシード重合することを特徴とする請求項17に記載のトナーの製造方法。

【請求項19】 前記製造方法における重合性単量体組成物中に荷電制御剤を必須成分として含有する請求項17又は18に記載のトナーの製造方法。

【請求項20】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を転写材に転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなる乾式トナーであって、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間 t の間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T_g)、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T_{24})が、以下の関係を満たし、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 \text{ (}^\circ\text{C)} \\ 5 < T_g - T_{24} < 75 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$100 < T_g + T_{24} < 180 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (分)}$$

②. T_g を決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

③. 該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲にピーク分子量を有し、

④. 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径—円形度スキュアグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径 $D1$ (μm) が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が 0.040 未満である、ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項21】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径—円形度スキュアグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径 $D1$ (μm) が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が 0.040 未満であることを特徴とする請求項20に記載の画像形成方法。

【請求項22】 該トナーの平均円形度が $0.970 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が 0.035 未満であることを特徴とする請求項20又は21に記載の画像形成方法。

(5)

特開2002-372806

【請求項23】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーは円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項20乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の移動速度が、静電潜像担持体の移動速度に対し、1.05~3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 R_a (μm)が1.5以下であることを特徴とする請求項20乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 該トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項20乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項20乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 該静電荷潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隔を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項20乃至26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項20乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 静電潜像担持体上のトナー像を転写装置を用い転写材に静電転写する転写工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項20乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項20乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項20乃至30のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項20乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を

静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第一の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を転写材に転写する第二の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなる乾式トナーであって、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間 t の間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T_g)、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度(T_{24})が、以下の関係を満たし、

$40 \leq T_{24} \leq 70$ ($^{\circ}\text{C}$)

$5 < T_g - T_{24} < 75$ ($^{\circ}\text{C}$)

$100 < T_g + T_{24} < 180$ ($^{\circ}\text{C}$)

$15 \leq t \leq 60$ (分)

②. T_g を決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

③. 該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲にピーク分子量を有し、該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径 $D1$ (μm)が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920~0.995で、円形度標準偏差が0.040未満である、ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項34】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径 $D1$ (μm)が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、且つ、平均円形度が0.920~0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項33に記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナーの平均円形度が0.970~0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項33又は34に記載の画像形成方法。

【請求項36】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーは円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項33乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の移動速度が、静電潜像担持体の移動速度に対し、1.05~3.0倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 R_a (μm)が1.5以下であることを特徴とする請求項33乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナー担持体と対向して強磁性金属

(6)

特開2002-372806

ブレードを微小間隔をもって配することを特徴とする請求項3乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項39】 該トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項3乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該静電荷潜像担持体とトナー担持体がある一定の間隔を有し、交互電界を印加しながら現像することを特徴とする請求項3乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該帯電工程が、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項3乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 静電潜像担持体上のトナー像を転写装置を用い転写材に静電転写する転写工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが該転写材を介して当接することを特徴とする請求項3乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項3乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

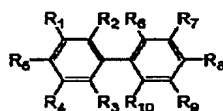
【請求項44】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項3乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項45】 転写後の静電潜像担持体上の未転写の残留トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項3乃至44のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなるトナーにおいて、結着樹脂の少なくとも一部が架橋剤による架橋構造を有し、該架橋剤が下記一般式【a】

【化4】

一般式【a】



(式中R₁～R₅のうち少なくとも一つ、R₆～R₁₀のうち少なくとも一つがビニル基を有する置換基であり、その他はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₂₀の飽和／不飽和アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、1～

3級アミノ基、ニトロ基、スルホン基、スルホアミド基、シアノ基、アルキルカルボン酸エステル、アシル基からなるグループから選択される。)で表わされるビフェニル化合物であるトナー。

【請求項47】 該トナーが、少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び架橋剤からなる重合性単量体組成物を重合させることにより得られる重合トナーであることを特徴とする請求項46に記載のトナー。

【請求項48】 該離型剤がエステル系ワックスでその融点が、40～100℃である請求項46または47に記載のトナー。

【請求項49】 請求項46乃至48のいずれかに記載のトナーの製造方法であって、難溶性の塩化合物を分散安定剤として含有する水性分散媒中で該重合性単量体組成物の重合を行うことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項50】 該水性分散媒のpHを4.5～8.5に調整後、該重合性単量体組成物の重合を行うことを特徴とする請求項49に記載のトナーの製造方法。

【請求項51】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該着色剤として少なくとも表面が有機化合物により処理されている複合酸化物が使用され、該複合酸化物が少なくともFe及びMnを含有しており、該複合酸化物中におけるMnの含有量が、該複合酸化物中の全Fe量に対して2～55原子%であることを特徴とするトナー。

【請求項52】 該複合酸化物中におけるMnの含有量が、該複合酸化物中の全Fe量に対して3～50原子%であることを特徴とする請求項51に記載のトナー。

【請求項53】 該複合酸化物の表面処理が、少なくともケイ素含有化合物を用いて行われていることを特徴とする請求項51又は52に記載のトナー。

【請求項54】 該ケイ素含有化合物が少なくともシランカップリング剤を含んでいることを特徴とする請求項53に記載のトナー。

【請求項55】 該複合酸化物の平均径が、0.01～0.13μmであることを特徴とする請求項51乃至54のいずれかに記載のトナー。

【請求項56】 該複合酸化物の窒素吸着比表面積(BET比表面積)が、6～80m²/gであることを特徴とする請求項51乃至55のいずれかに記載のトナー。

【請求項57】 該複合酸化物の表面処理が、湿式法により施されていることを特徴とする請求項51乃至56のいずれかに記載のトナー。

【請求項58】 重量平均粒径が1～9μmであることを特徴とする請求項51乃至57のいずれかに記載のトナー。

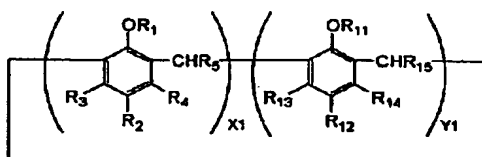
【請求項59】 トナーの一部、又は全体が重合法により形成されたことを特徴とする請求項51乃至58のいずれかに記載のトナー。

(7)

特開2002-372806

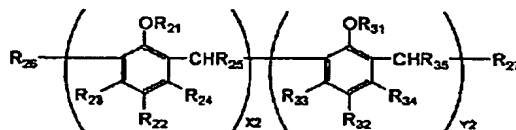
【請求項60】 少なくとも(a) 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；(b) 帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程；(c) 該静電潜像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより該静電潜像の現像が成し遂げられ、トナー像を形成する現像工程；(d) 該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び(e) 転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去するクリーニング工程；を有し、クリーニングされた像担持体を用いて上記(a)乃至(e)の工程を繰り返す画像形成方法に用いられるトナーであっ

一般式<A>



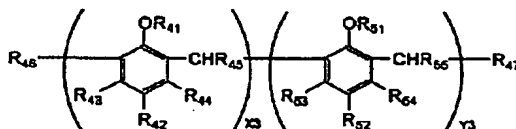
【式中、R₁～R₁₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

一般式



【式中、R₂₁～R₃₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

一般式<C>



【式中、R₄₁～R₅₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、X₃及びY₃は0～2の整数で、X₃とY₃の和は1～2である。】

【請求項61】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径D₁(μm)が2～10 μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が

て、

該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有し、

該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、下記一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%

一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量%

一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量%であることを特徴とするトナー。

【化5】

基、フェニル基を示す。また、X₁及びY₁は0～8の整数で、X₁とY₁の和は3～12である。】

【化6】

基、フェニル基を示す。また、X₂及びY₂は0～8の整数で、X₂とY₂の和は3～12である。】

【化7】

0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項60に記載のトナー。

【請求項62】 該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項61に記載のトナー。

【請求項63】 該トナーの平均円形度が0.970～0.990で、円形度標準偏差が0.015以上0.035未満であることを特徴とする請求項61に記載のト

50

(8)

特開2002-372805

ナー。

【請求項64】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項60乃至63のいずれかに記載のトナー。

【請求項65】 該トナーの透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、(1)フロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 $D4(\mu m)$ に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 $R(\mu m)$ を呈するトナー粒子の断面を20箇所選出、(2)選出したトナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 r をそれぞれ計測し、(3)求められた r/R の相加平均値 $(r/R)_{s1}$ が、 $0.05 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項60乃至64のいずれかに記載のトナー。

【請求項66】 前記 r/R の相加平均値 $(r/R)_{s1}$ が、 $0.25 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.90$ を満たすように該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項65に記載のトナー。

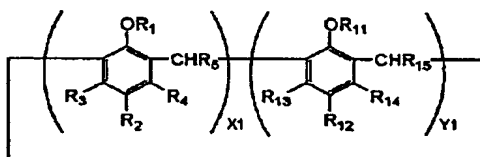
【請求項67】 トナー中の重合性ビニル系単量体の残存量が200ppm以下であることを特徴とする請求項一般式<A>

60乃至66のいずれかに記載のトナー。

【請求項68】 少なくとも(a)静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；(b)帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程；(c)該静電潜像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより該静電潜像の現像が成し遂げられ、トナー像を形成する現像工程；(d)該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び(e)転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去するクリーニング工程；を有し、クリーニングされた像担持体を用いて上記(a)乃至(e)の工程を繰り返す画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有するトナーであって該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、下記一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、
一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%
一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量%
一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量%
であることを特徴とする画像形成方法。

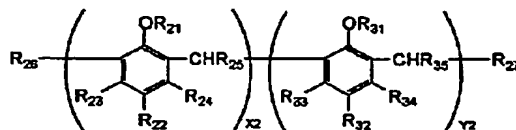
【化8】



【式中、 $R_1 \sim R_{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

基、フェニル基を示す。また、 $X1$ 及び $Y1$ は0～8の整数で、 $X1$ と $Y1$ の和は3～12である。】

【化9】



【式中、 $R_{21} \sim R_{35}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

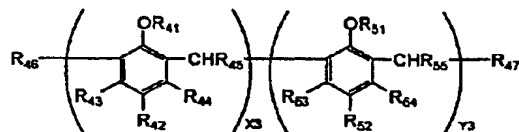
基、フェニル基を示す。また、 $X2$ 及び $Y2$ は0～8の整数で、 $X2$ と $Y2$ の和は3～12である。】

【化10】

(9)

特開2002-372806

一般式<C>



【式中、 $R_{41} \sim R_{55}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、 $X3$ 及び $Y3$ は0～2の整数で、 $X3$ と $Y3$ の和は1～2である。】

【請求項69】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径 $D1$ (μm)が2～10 μm であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることを特徴とする請求項68に記載の画像形成方法。

【請求項70】 該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項69に記載の画像形成方法。

【請求項71】 該トナーの平均円形度が0.970～0.990で、円形度標準偏差が0.015以上0.035未満であることを特徴とする請求項69に記載の画像形成方法。

【請求項72】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項68乃至71のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項73】 該トナーの透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面観察において、(1) フロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 $D4$ (μm)に対し、 $0.9 \leq R/D4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 R (μm)を呈するトナー粒子の断面を20箇所選び出し、(2) 選び出したトナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 r をそれぞれ計測し、(3) 求められた r/R の相加平均値 (r/R) $s1$ が、 $0.05 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項68乃至72のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項74】 前記 r/R の相加平均値 (r/R) $s1$ が、 $0.25 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.90$ を満たすように該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項73に記載の画像形成方法。

【請求項75】 トナー中の重合性ビニル系単量体の残

存量が200 ppm以下であることを特徴とする請求項68乃至74のいずれかに記載の画像形成方法。

10 【請求項76】 該像担持体は電子写真用感光体からなり、該感光体表面は85度以上の水に対する接触角を有していることを特徴とする請求項68乃至75のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項77】 該感光体の表面にはフッ素原子を含有する化合物粉体を樹脂中に分散させた表面層が形成されていることを特徴とする請求項76に記載の画像形成方法。

20 【請求項78】 フッ素原子を含有する化合物粉体は、フッ素樹脂粉体を有することを特徴とする請求項77に記載の画像形成方法。

【請求項79】 該現像装置は、該トナーを保有するための現像器及び散現像器に保有されているトナーを担持搬送するためのトナー担持体を有しており、該トナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が成し遂げられることを特徴とする請求項68乃至78のいずれかに記載の画像形成方法。

30 【請求項80】 現像工程において、該トナー担持体に担持されているトナーにトナー層厚規制部材を当接させることにより、該トナー担持体の表面にトナー層厚が規制されたトナー層が形成されることを特徴とする請求項79に記載の画像形成方法。

【請求項81】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動方向は、像担持体の表面の移動方向と同方向に設定されていることを特徴とする請求項79又は80に記載の画像形成方法。

40 【請求項82】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動速度が、像担持体の表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度に設定されていることを特徴とする請求項81に記載の画像形成方法。

【請求項83】 該現像器中に保有されているトナーは、該トナー担持体にトナーを供給するためのトナー供給部材によって該トナー担持体に供給されることを特徴とする請求項79乃至82のいずれかに記載の画像形成方法。

50 【請求項84】 該トナー供給部材は、トナー担持体の表面に当接するトナー塗布ローラであり、該トナー塗布ローラの表面の移動方向は、該トナー担持体の表面の移動方向と逆方向に設定されていることを特徴とする請求

(10)

特開2002-372806

項83に記載の画像形成方法。

【請求項85】 該トナー担持体には、該静電潜像の現像時に現像バイアス電圧が印加されており、該トナー塗布ローラには、該トナー担持体へのトナー供給時に塗布バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項84に記載の画像形成方法。

【請求項86】 該トナー塗布ローラに印加する塗布バイアス電圧は、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧よりも絶対値で大きく設定されており、該トナー塗布ローラは、該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項85に記載の画像形成方法。

【請求項87】 該像担持体上の静電潜像の明部電位が絶対値で0～250Vを有し、暗部電位が絶対値で300～1000Vを有し、該トナー塗布ローラに印加する塗布バイアス電圧が絶対値で100～900Vを有し、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧が絶対値で100～900Vを有し、該塗布バイアス電圧は、該現像バイアス電圧よりも絶対値で10～400V大きく設定されており、該トナー塗布ローラは、該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項85に記載の画像形成方法。

【請求項88】 該現像装置は、該トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を保有するための現像器及び該現像器に保有されている二成分系現像剤を担持搬送するための現像剤担持体を有しており、該現像剤担持体の表面に担持されている二成分系現像剤の磁気ブラシが該像担持体の表面に接触することにより、該二成分系現像剤のトナーにより該静電潜像の現像が成し遂げられることを特徴とする請求項68乃至80のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項89】 該現像剤担持体には、該静電潜像の現像時に現像バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項88に記載の画像形成方法。

【請求項90】 転写工程において、外部から電圧が印加された転写部材を該転写材を介して該像担持体に当接させることによって、該像担持体に形成されている該トナー像を該転写材に転写することを特徴とする請求項68乃至89のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項91】 該転写工程において、該転写材として記録材を用い、該像担持体の表面に形成されているトナー像は、記録材に転写され、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求

項68乃至90のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項92】 該転写工程において、該転写材として中間転写体を用い、該像担持体に形成されている該トナー像を該中間転写体に転写する第1の転写が行われ、該中間転写体に転写された該トナー像を記録材に転写する第2の転写が行われ、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求項68乃至90のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項93】 帯電工程において、外部から電圧が印加された帯電部材を該像担持体に当接させることによって、該像担持体の帯電が行われることを特徴とする請求項68乃至92のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項94】 帯電工程において、外部から電圧が印加された帯電部材を該像担持体に当接させることによって、該像担持体の帯電が行われることを特徴とする請求項68乃至93のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項95】 帯電工程において、直流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項94に記載の画像形成方法。

【請求項96】 帯電工程において、直流電圧及び該直流電圧印加における放電開始電圧の2倍未満の交流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項94に記載の画像形成方法。

【請求項97】 少なくとも(a)静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；(b)帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程；(c)該静電潜像を現像装置が有しているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；(d)該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；を有し、且つ転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーの回収を現像工程において該現像装置が兼ねて行う現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法に用いるトナーであって、

該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有し、

該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、下記一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%

一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量%

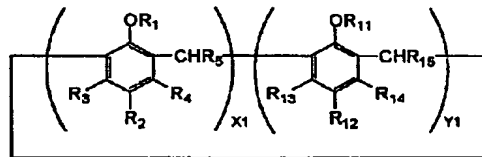
一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量%であることを特徴とするトナー。

【化11】

(11)

特開2002-372806

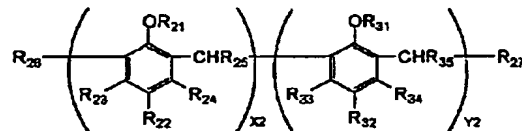
一般式<A>



【式中、 $R_1 \sim R_{15}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、 X_1 及び Y_1 は0～8の整数で、 X_1 と Y_1 の和は3～12である。】

【化12】

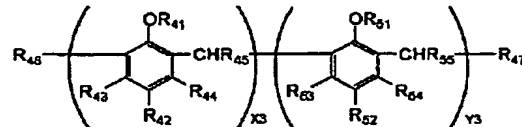
一般式



【式中、 $R_{21} \sim R_{35}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、 X_2 及び Y_2 は0～8の整数で、 X_2 と Y_2 の和は3～12である。】

【化13】

一般式<C>



【式中、 $R_{41} \sim R_{55}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、 X_3 及び Y_3 は0～2の整数で、 X_3 と Y_3 の和は1～2である。】

【請求項98】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキュッタグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径 D_1 (μm)が2～10 μm であり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が、0.040未満であることを特徴とする請求項97に記載のトナー。

【請求項99】 該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項98に記載のトナー。

【請求項100】 該トナーの平均円形度が0.970～0.990で、円形度標準偏差が0.015以上0.035未満であることを特徴とする請求項98に記載のトナー。

【請求項101】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキュッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のト

ナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項97乃至100のいずれかに記載のトナー。

【請求項102】 該トナーの透過電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナー粒子の断面観察において、(1) フロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 D_4 (μm) に対し、 $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 R (μm) を呈するトナー粒子の断面を20箇所選び出し、(2) 選び出したトナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 r をそれぞれ計測し、(3) 求められた r/R の相加平均値 $(r/R)_{s1}$ が、 $0.05 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項97乃至101のいずれかに記載のトナー。

【請求項103】 前記 r/R の相加平均値 $(r/R)_{s1}$ が、 $0.25 \leq (r/R)_{s1} \leq 0.90$ を満たすように該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項102に記載のトナー。

【請求項104】 トナー中の重合性ビニル系単量体の残存量が200 ppm以下であることを特徴とする請求

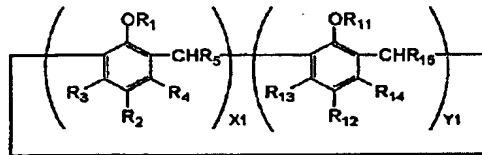
(12)

特開2002-372806

項97乃至103のいずれかに記載のトナー。

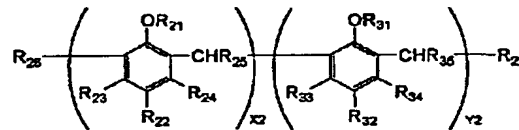
【請求項105】 少なくとも(a)静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；(b)帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程；(c)該静電潜像を現像装置が有しているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；(d)該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；を有し、且つ転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーの回収を現像工程において該現像装置が兼ねて行う現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法において、

一般式<A>



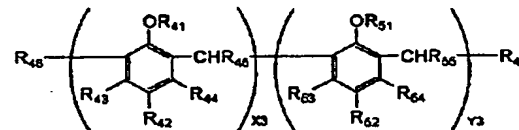
【式中、R₁～R₁₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

一般式



【式中、R₂₁～R₃₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル

一般式<C>



【式中、R₄₁～R₅₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、X₃及びY₃は0～2の整数で、X₃とY₃の和は1～2である。】

【請求項106】 フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径D₁(μm)が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.04

該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有するトナーであって、

該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、下記一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%

一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量%

一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量%であることを特徴とする画像形成方法。

【化14】

基、フェニル基を示す。また、X₁及びY₁は0～8の整数で、X₁とY₁の和は3～12である。】

【化15】

基、フェニル基を示す。また、X₂及びY₂は0～8の整数で、X₂とY₂の和は3～12である。】

【化16】

0未満であることを特徴とする請求項105に記載の画像形成方法。

【請求項107】 該トナーの平均円形度が0.950～0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることを特徴とする請求項106に記載の画像形成方法。

【請求項108】 該トナーの平均円形度が0.970～0.990で、円形度標準偏差が0.015以上0.035未満であることを特徴とする請求項106に記載の画像形成方法。

(13)

特開2002-372806

【請求項109】 前記フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの固数基準の円相当径-円形度スキュッタグラムにおいて、該トナーが円形度0.950未満のトナー粒子が15個数%以下であることを特徴とする請求項105乃至108のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項110】 該トナーの透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察において、(1)フロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の円相当重量平均径 D_4 (μm)に対し、 $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$ の関係を満たす長径 R (μm)を呈するトナー粒子の断面を20箇所選び出し、(2)選び出したトナー粒子の断面中に存在するワックス成分に起因する相分離構造の内、最も大きいものの長径 r をそれぞれ計測し、(3)求められた r/R の相加平均値(r/R) s_1 が、 $0.05 \leq (r/R) s_1 \leq 0.95$ を満たすように、該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項105乃至109のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項111】 前記 r/R の相加平均値(r/R) s_1 が、 $0.25 \leq (r/R) s_1 \leq 0.90$ を満たすように該ワックス成分が結着樹脂中に実質的に球状及び/又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項110に記載の画像形成方法。

【請求項112】 トナー中の重合性ビニル系単量体の残存量が200ppm以下であることを特徴とする請求項105乃至111のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項113】 該像担持体は電子写真用感光体からなり、該感光体表面は85度以上の水に対する接触角を有していることを特徴とする請求項105乃至112のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項114】 該感光体の表面にはフッ素原子を含有する化合物粉体を樹脂中に分散させた表面層が形成されていることを特徴とする請求項113に記載の画像形成方法。

【請求項115】 フッ素原子を含有する化合物粉体は、フッ素樹脂粉体を有することを特徴とする請求項114に記載の画像形成方法。

【請求項116】 該現像装置は、該トナーを保有するための現像器及び該現像器に保有されているトナーを担持搬送するためのトナー担持体を有しており、該トナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が成し遂げられることを特徴とする請求項105乃至115のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項117】 現像工程において、該トナー担持体に担持されているトナーにトナー層厚規制部材を当接させることにより、該トナー担持体の表面にトナー層厚が規制されたトナー層が形成されることを特徴とする請求

項116に記載の画像形成方法。

【請求項118】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動方向は、像担持体の表面の移動方向と同方向に設定されていることを特徴とする請求項116又は117に記載の画像形成方法。

【請求項119】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動速度が、像担持体の表面の移動速度に対し、1.05~3.0倍の速度に設定されていることを特徴とする請求項118に記載の画像形成方法。

【請求項120】 該現像器中に保有されているトナーは、該トナー担持体にトナーを供給するためのトナー供給部材によって該トナー担持体に供給されることを特徴とする請求項116乃至119のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項121】 該トナー供給部材は、トナー担持体の表面に当接するトナー塗布ローラであり、該トナー塗布ローラの表面の移動方向は、該トナー担持体の表面の移動方向と逆方向に設定されていることを特徴とする請求項120に記載の画像形成方法。

【請求項122】 該トナー担持体には、該静電潜像の現像時に現像バイアス電圧が印加されており、該トナー塗布ローラには、該トナー担持体へのトナー供給時に塗布バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項121に記載の画像形成方法。

【請求項123】 該トナー塗布ローラに印加する塗布バイアス電圧は、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧よりも絶対値で大きく設定されており、該トナー塗布ローラは、該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項122に記載の画像形成方法。

【請求項124】 該像担持体上の静電潜像の明部電位が絶対値で0~250Vを有し、暗部電位が絶対値で300~1000Vを有し、該トナー塗布ローラに印加する塗布バイアス電圧が絶対値で100~900Vを有し、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧が絶対値で100~900Vを有し、該塗布バイアス電圧は、該現像バイアス電圧よりも絶対値で10~400V大きく設定されており、該トナー塗布ローラは、該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項122に記載の画像形成方法。

【請求項125】 該現像装置は、該トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を保有するための現像器及び該現像器に保有されている二成分系現像剤を担持搬送するための現像剤担持体を有しており、該現像剤担持体の表面に担持されている二成分系現像剤の磁気ブラシが該像担持体の表面に接触することにより、該二成分系現像剤のトナーにより該静電潜像の現像が成し遂げられるこ

(14)

特開2002-372806

とを特徴とする請求項105乃至117のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項126】 該現像剤担持体には、該静電潜像の現像時に現像バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項125に記載の画像形成方法。

【請求項127】 転写工程において、外部から電圧が印加された転写部材を該転写材を介して該像担持体に当接させることによって、該像担持体に形成されている該トナー像を該転写材に転写することを特徴とする請求項105乃至126のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項128】 該転写工程において、該転写材として記録材を用い、該像担持体の表面に形成されているトナー像は、記録材に転写され、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求項105乃至127のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項129】 該転写工程において、該転写材として中間転写体を用い、該像担持体に形成されている該トナー像を該中間転写体に転写する第1の転写が行われ、該中間転写体に転写された該トナー像を記録材に転写する第2の転写が行われ、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求項105乃至127のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項130】 帯電工程において、外部から電圧が印加された帯電部材を該像担持体に当接させることによって、該像担持体の帯電が行われることを特徴とする請求項105乃至129のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項131】 帯電工程において、直流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項130に記載の画像形成方法。

【請求項132】 帯電工程において、直流電圧及び該直流電圧印加における放電開始電圧の2倍未満の交流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項130に記載の画像形成方法。

【請求項133】 該転写工程での転写部、該帯電工程での帯電部及び該現像工程での現像部は、該像担持体の移動方向に沿って、該転写部、該帯電部及び該現像部の順に配置されており、該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間には、いずれも該像担持体表面に当接して該像担持体表面に残存するトナーを回収するためのクリーニング部材を有していないことを特徴とする請求項105乃至132のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、トナージェット法等に用いられるトナー、トナーの製造方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法で知られている。一般には感光体を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 従来定着ローラ表面にトナーを付着させないために、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラの短寿命化を促進するという弊害が付きまとう。

【0004】 そこで、シリコンオイルの供給装置などを用いなく、かわりにトナー粒子中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。

【0005】 トナー粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報に開示されている。

【0006】 さらに、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報にワックスをトナー粒子に含有させることが開示されている。

【0007】 ワックスは、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、機内の昇温によってトナーの現像性が低下したり、また長期間トナーを放置した際にワックスがトナー粒子表面にマイグレーションして現像性が低下したりする。

【0008】 上記の課題に対して懸濁重合法により生成

(15)

特開2002-372806

したトナーが提案されている(特公昭36-10231号公報)。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤(更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤)を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相(例えば水相)中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。さらに特開平5-341573号公報によれば、水系分散媒体において、単量体組成物中に極性成分を添加すると、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易くなり、非極性の成分は表層部に存在しにくくなり、そのため、トナー粒子はコア/シェル構造をとることが可能となる。

【0009】懸濁重合法により生成されたトナーは、トナー粒子内へのワックスの内包化により、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0010】しかしながら、近年、画像形成装置のより小型化、軽量、高品質、高信頼性等に対するユーザーの期待は高く、それに対応し得るより優れたトナーが待望されている。

【0011】さらに、フルカラー画像を形成するための複写機又はプリンタが使用される様になってきている。フルカラー画像は一般に、感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光体に静電荷像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電荷像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって感光体上のマゼンタトナー画像を直接的あるいは中間転写体を介して転写する。

【0012】静電荷像の現像を行った後の感光体は、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、ブラック色と順次現像を行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着手段により熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0013】近年このような画像形成装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0014】このような装置は、レーザービームプリン

ターに代表される分野以外にも、普通紙ファックスへも応用されつつある。

【0015】そのため、小型化、軽量化、高速化、高画質化、高信頼性が厳しく追及されてきている。さらに機械は種々の点でシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければすぐれた画像形成が成り立たなくなっている。近年多様な複写のニーズに伴い、カラー複写に対する需要も急増している。オリジナルカラー画像をより忠実に複写するため、更に一層の高画質、高解像度等が望まれている。これらの観点より、カラー画像形成方法に使用されるトナーは、熱を印加した際に混色されることが必要である。

【0016】カラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、ブラックトナーと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大からオフセットが発生しやすい傾向にある。

20 【0017】定着ローラ表面にトナーを付着させないために、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料(シリコーンゴムや弗素系樹脂など)で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するためにシリコーンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。トナー像が定着される転写材としては、一般に各種紙類、コーティング紙、プラスチックフィルム等が用いられる。中でもプレゼンテーション用としてオーバーヘッドプロジェクターを利用するトランスベアレンシーフィルム(OHPフィルム画像)の必要性が増している。特にOHPフィルムにおいては紙と異なり、オイル吸収能力が低いため定着後のOHPフィルム表面にオイルが多量に存在する。シリコーンオイルは熱により蒸発し、画像形成装置内を汚染したり、回収オイルの処理の問題もある。シリコーンオイルの供給装置を用いなくて、かわりにトナー粒子中から加熱加圧定着時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。十分な効果を出すために多量にこのような離型剤を加えると、感光体へのフィルミングや、キャリアや現像スリーブの如きトナー担持体の表面を汚染しやすく、画像が劣化しやすい。現在、画像劣化を発生させない程度に少量の離型剤をトナー粒子中に添加し、若干の離型性オイルを定着ローラに供給し、オフセットしたトナーを巻き取り式のウェブの如き部材を用いた装置又はクリーニングパッドを用いてクリーニン

(16)

特開2002-372806

グすることが行われている。

【0018】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとフルカラー画像形成装置においてもこれらの補助的な装置すら除去することが好ましく、それに対応し得るトナーが要望されている。

【0019】また、トナーの混色性を高めたり、低温定着性の優れたトナーとするためには、トナーの結着樹脂が定着時に瞬時に熔融することが好ましい。しかしながら、一方でこのような特性を有する結着樹脂は、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、耐久性に劣るものとなってしまう。

【0020】これら解決のために、特開平5-158279公報、特開平6-236066公報で架橋剤を使用したトナーが提案されている。また、特公平7-23966公報、特公平7-23967公報では、架橋剤を使用して磁性体の分散性の優れたトナーを提案している。

【0021】これらトナーは、定着性の優れたトナーではあるが、いずれも上述の課題を十分満足しているものとはいえない。

【0022】また、昨今の装置の小型化、印字速度の高速化やネットワーク化に対応するために、トナーの耐オフセット領域を低温側へ広げることで定着器を簡略化しやすくしたり、トナーの定着温度を低温化して定着プロセスをより高速化することは効果的な方法である。

【0023】そのために、特開平9-265209号公報においては、重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の低分子量ビニル系重合体成分と重量平均分子量 $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の高分子量ビニル系重合体成分とを主成分とするビニル系重合体100質量部に、酸化防止剤0.05～1質量部が含有されるトナー用樹脂組成物を主成分とし、これを熔融混練した後冷却し、微粉砕して得られるトナーにより定着温度領域を広げられることを提案している。しかし、この方法では定着領域が低温側へシフトしているにすぎず、高温側でのオフセットは悪化する可能性が高い。

【0024】一方、特開平8-262795号公報においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量50万以上の領域に分子重ピークを有する高分子量スチレン-アクリル系樹脂、分子量5万～50万の領域に分子重ピークを有するスチレン-アクリル系樹脂、架橋構造を有するスチレン-アクリル系樹脂、および分子量5万以下の領域に分子重ピークを有するポリエステル樹脂バインダー樹脂よりなるトナーを提案しているが、高速定着への対応は未だ不十分なものである。

【0025】上述したように、定着プロセスにおいて、定着温度領域の広い、耐オフセット性に優れたトナーが望まれているにもかかわらず、それらの点を十分に満足させるものはないのが、現状である。

【0026】一方、特開平5-271312号公報にお

いて、攪拌速度と後から添加する単量体量を規定したシード重合によって得られる重合体粒子とその製造方法についての記載がなされている。しかし、記述されている内容ではトナーとしての帯電性についてある程度の効果は得られるものの、耐久性や定着性の向上には全く寄与しておらず、画像形成装置への汚染についても効果が認められないものである。

【0027】さらには、特開平10-177228号公報において、体積平均粒径と個数平均粒径との比およびシェル部の膜厚で規定される定着温度の低いトナーが提案されているが、この規定だけでは定着温度を低温化し、高画質を維持するのは困難である。

【0028】ところで、特開平2-201378号公報、特開平3-237467号公報、同237468号公報、特開平7-64336号公報では、カリックスアレン誘導体等のフェノールとホルムアルデヒドの縮合物を荷電制御剤として用いることが提案されている。しかしながら、電荷付与能力や画像形成装置とのマッチングについては十分ではなかった。また、重合法を利用したトナーの製造方法に対しては配慮されておらず、一層の改善が望まれていた。

【0029】これまで、結着樹脂と着色剤との分散性及び接着性を向上させるために、いくつかの方法が提案されている。特開昭54-84731号公報には、シラン系カップリング剤で磁性体を処理し、用いる方法が、特開昭55-26519号公報、同55-28019号公報にはチタン系カップリング剤で磁性体を処理し用いる方法、また、特開昭54-122129号公報、同54-130130号公報、同55-6344号公報、同55-11218号公報には、磁性体を適当な被覆物質で被覆し用いる方法などが記載されている。さらには、特公平6-95223号公報にはイソシアネート基を含有する化合物で処理された磁性体を用いて得られる重合トナーが、特公平7-27273号公報にはエポキシ化合物で処理された磁性体を用いて得られる重合トナーが記載されている。

【0030】しかしながら、これらの方法ではある程度分散性が改良された磁性トナーが得られるものの、すべての点で充分満足するというものが得られていない。

【0031】登録特許第2802543号では、酸化鉄系顔料の黒色度を向上させるために、Mnが固溶している鉄を主成分とするヘマタイト粒子が記載されている。しかしながら、このヘマタイト粒子をそのままトナー用着色剤として用いても結着樹脂とのなじみは十分ではなく、やはり分散性及び密着性には改良の余地がある。

【0032】さらに、表面積が大きく、かつ凝集した高次構造を持つカーボンブラックの場合は均一な処理が一層難しく、やはりトナーに用いる際に改良の余地が多い。

【0033】このように、特に高温下における長期間の

(17)

特開2002-372806

使用、高速現像への適応などにおいては、未だ性能充分なトナーは得られていないのが実状である。

【0034】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き要求を満足し得るトナーを提供することにある。

【0035】本発明の目的は、低温定着性に優れ、耐高温オフセット性に優れたトナーを提供することにある。

【0036】本発明の目的は、トナーの帯電量が良好であり、多数枚耐久時においても現像性（トナー帯電量、画像濃度）や転写性に優れたトナーを提供することにある。

【0037】本発明の目的は、OHPフィルムの定着画像の透明性に優れた高品質のトランスペアレncy画像を提供し得るトナーを提供することにある。

【0038】本発明の目的は、高解像度で高精細な画像を与え、帯電安定性を満足し、定着温度領域が広く、画像形成装置の汚染が極めて少なく、且つ、画像形成方法に高度にマッチングするトナー、また該トナーを効率よく製造するための方法、および該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0039】本発明の目的は、低温定着性を損なうことなく、高温下においても感光体部材への融着や、キャリアアスリーブなどのトナー担持体の表面の汚染が発生しにくい、耐久性および現像性に優れたトナー及び該トナーの製造方法を提供することにある。

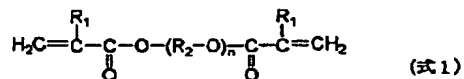
【0040】本発明の目的は、感光体上に静電潜像を形成し、この静電潜像の現像工程に際し、感光体の表面とトナー担持体上のトナー層とが接触し、且つ感光体の表面とトナー担持体の表面とが相互に移動することにより、静電潜像の現像が成し遂げられる一成分接触現像方式を用いた画像形成方法において、高品質な画像を長期にわたって安定して実現する画像形成方法に用いられるトナー、及び、画像形成方を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも重合性単量体、着色剤、極性樹脂、エステル系ワックス及び下配式で示される架橋剤からなる重合性単量体組成物を重合して得られるトナーであって、該トナーの135℃・68.6N（荷重7kg）におけるメルトインデックス（MI）値が、10～100g/10minであることを特徴とするトナーに関する（本発明1）。

【0042】

【化17】



【式中、R₁は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、R₂は炭素数2～6の直鎖または分枝状アルキレン基を示し、nは0～20を示す。】

【0043】本発明は、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなるトナーにおいて、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間tの間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度（T_g）、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度（T₂₄）が、以下の関係を満たし、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$5 < T_g - T_{24} < 75 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$100 < T_g + T_{24} < 180 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (分)}$$

②. T_gを決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

③. 該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が3×10³～5×10⁵の範囲にピーク分子量を有し、

④. 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径—円形度スキャットグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径D1（μm）が2～10μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920～0.995で、円形度標準偏差が0.040未満である、ことを特徴とするトナーに関する（本発明2）。

【0044】本発明は、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及び特定の荷電制御剤を少なくとも一つ以上含有する微小粒子に、少なくとも一つ以上の重合性単量体及び重合開始剤を必須成分とする重合性単量体組成物を添加して、シード重合することにより表面層を形成させることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0045】本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を転写材に転写する転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなる乾式トナーであって、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間tの間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度（T_g）、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度（T₂₄）が、以下の関係を満たし、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$5 < T_g - T_{24} < 75 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$100 < T_g + T_{24} < 180 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$15 \leq t \leq 60 \text{ (分)}$$

(18)

特開2002-372806

②. T_1 を決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

③. 該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲にピーク分子量を有し、

④. 該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径 $D1 (\mu m)$ が $2 \sim 10 \mu m$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が 0.040 未満である、ことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0046】本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電荷潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体に転写する第一の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を転写材に転写する第二の転写工程と、転写材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも1種の結着樹脂、着色剤、ワックス成分よりなる乾式トナーであって、

①. クロロホルム還流下、還流開始から時間 t の間に該トナーから抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度 (T_g)、還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱量計で測定されるガラス転移温度 (T_{24}) が、以下の関係を満たし、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 (^\circ C)$$

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 (^\circ C)$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 (^\circ C)$$

$$15 \leq t \leq 60 (\text{分})$$

②. T_1 を決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単量体の重合体であり、

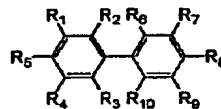
③. 該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布において、ポリスチレン換算分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲にピーク分子量を有し、該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキャットグラムにおいて、該乾式トナーの円相当個数平均径 $D1 (\mu m)$ が $2 \sim 10 \mu m$ であり、且つ、該トナーの平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ で、円形度標準偏差が 0.040 未満である、ことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0047】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤および離型剤からなるトナーにおいて、結着樹脂の少なくとも一部が架橋剤による架橋構造を有し、該架橋剤が下記一般式 [a]

【0048】

【化18】

一般式 [a]



(式中 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一つがビニル基を有する置換基であり、その他はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の飽和/不飽和アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、1~3級アミノ基、ニトロ基、スルホン基、スルホアミド基、シアノ基、アルキルカルボン酸エステル、アシル基からなるグループから選択される。) で表わされるビフェニル化合物であるトナーに関する (本発明3)。

【0049】本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該着色剤として少なくとも表面に有機化合物により処理されている複合酸化物が使用され、該複合酸化物が少なくとも Fe 及び Mn を含有しており、該複合酸化物中における Mn の含有量が、該複合酸化物中の全 Fe 量に対して 2~55 原子%であることを特徴とするトナーに関する (本発明4)。

【0050】本発明は、少なくとも (a) 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程； (b) 帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程； (c) 該静電潜像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより該静電潜像の現像が成し遂げられ、トナー像を形成する現像工程； (d) 該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；及び

(e) 転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去するクリーニング工程；を有し、クリーニングされた像担持体を用いて上記 (a) 乃至 (e) の工程を繰り返す画像形成方法に用いられるトナーであって、該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有し、該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、後述の一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5~95質量%

一般式で示される鎖状縮合物：5~95質量%

一般式<C>で示される低分子量縮合物：0~5質量%であることを特徴とするトナーに関する (本発明5)。

【0051】本発明は、少なくとも (a) 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程； (b) 帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露

(19)

特開2002-372806

光工程；(c)該静電潜像を現像装置が有しているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；

(d)該像担持体の表面に形成されたトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材に転写する転写工程；を有し、且つ転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーの回収を現像工程において該現像装置が兼ねて行う現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法に用いるトナーであって、該トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有し、該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、後述の一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量％
一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量％
一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量％
であることを特徴とするトナーに関する（本発明6）。

【0052】

【発明の実施の形態】本発明1において、構造（式1）を有する架橋剤を使用して得られる結着樹脂は、一般に使用されるジビニルベンゼンのごとき架橋剤と比較して、架橋間の距離が長くなることでソフトな架橋成分が得られること、また、トナーのMI値が10～100g/10minであることによって、低温定着性が優れる。

【0053】更には、架橋剤分子鎖中にエステル、エーテル部位を有するために、結着樹脂中に含有されるエステル系ワックスが定着時に、少量の熱や圧力でトナー表面に出てきやすくなることで相乗的に、低温定着性が優れるものと考えられる。

【0054】さらには、ソフトな架橋成分を有し、かつ、ワックスを含有していることから、耐オフセット性にもすぐれ、定着時のスピードを落とすなどの手段で十分な熱や圧力を加えることが可能であり、トナーの混色性が良く、OHPシートも透明性の優れたものが得られる。また、ソフトな架橋成分を有するために、低温定着性を損なうことなく、耐ブロッキング性、耐久性の優れたトナーとなる。

【0055】MI値が10g/10minに満たない場合、帯電部材、感光体を汚染しやすく、耐久性が劣ってしまう。逆に、100g/10minを超えた場合、低温定着性、OHPシートの透明性が劣ってしまう。

【0056】また、該トナーのTHF可溶成分の分子量分布としては、メインピーク分子量Mpが5000～50000であり、重量平均分子量Mwが50000～100000であることが好ましい。

【0057】メインピーク分子量Mpが5000に満たない場合や、重量平均分子量Mwが50000に満たない場合は、耐久性が損なわれ、逆にメインピーク分子量

Mpが50000を超えたり、重量平均分子量Mwが100000を超えた場合は、低温定着性、OHPシートの透明性が劣ってしまい好ましくない。

【0058】また、水系媒体中で、該単量体組成物を重合して得られるトナーであることが好ましい。

【0059】これは、前述のとおり、架橋剤分子鎖中にエステル、エーテル部位を有するために、重合時にトナー表面近傍に局在化しやすいことから、表面近傍が積極的に架橋され、耐ストレス性に優れるためである。

10 【0060】さらには、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの固数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、平均円形度が、0.95～1.00であることが好ましい。これは、トナー表面の強度が均一化され、耐ストレス性が優れるとともに、現像性、転写性も向上する。

【0061】また、該極性樹脂は、ポリエステル樹脂であり、酸価が1～35(mg KOH/g)であることが好ましい。水系媒体中で、重合して得られるトナーであるため、極性樹脂は、トナー表面へ局在化しやすい。酸価が1～35(mg KOH/g)の場合、トナー表面近傍の極性樹脂と該架橋剤の存在比のバランスが保たれ、低温定着性を損ねない程度の表層強度が得られるものと考えられる。

【0062】酸価が1(mg KOH/g)に満たない場合、表層の該架橋剤量の割合が増え、表層が堅くなりすぎ、逆に、酸価が35(mg KOH/g)を超えてしまうと、表層の該架橋剤量の割合が減り、表層強度が不十分となる。

30 【0063】更には、架橋剤分子鎖中にエステル、エーテル部位を有し、かつ、トナー表層がポリエステル樹脂であれば、エステル系ワックスが定着時に、少量の熱や圧力でトナー表面に出てきやすくなることで相乗的に、低温定着性が優れるものと考えられる。

【0064】該架橋剤の添加量は重合性単量体100質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましい。0.01質量部に満たない場合、耐久性が損なわれ、逆に5質量部を超えた場合は、低温定着性、OHPシートの透明性が劣ってしまい好ましくない。

40 【0065】また、該水系媒体がpH4.5から8.5に調整されることが好ましい。pHが4.5より低い、また、8.5より高い場合、トナー表層成分が加水分解等を起こしやすく、その弊害として、現像性が劣ってしまう。

【0066】本発明1に使用される架橋剤の具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアク

50

(20)

特開2002-372806

リレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどが挙げられる。これら架橋剤と他の架橋剤とを併用しても良い。

【0067】また本発明1に使用される極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。これら極性樹脂の中でもポリエステル樹脂が特に好ましい。また、ワックスを内包化せしめたコア/シェル構造を有するトナーを得ることが可能になる。これは、水系媒体中で製造されるトナーのため、極性樹脂に比べて、極性の低いワックスがトナー内部に押し込まれることによる。

【0068】本発明2において、クロロホルムでの還流初期15～60分間にトナーから抽出される成分は、トナー表面近傍に存在するクロロホルム可溶性結着樹脂成分であり、同じく還流24時間で抽出される成分はトナーに存在するクロロホルム可溶性結着樹脂成分の全体である。また、本発明2のトナーは、前者のガラス転移温度（ T_1 ）と後者のガラス転移温度（ T_{24} ）との関係が、

$$40 \leq T_{24} \leq 70 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$5 < T_1 - T_{24} < 75 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$100 < T_1 + T_{24} < 180 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

を満足するものである。

【0069】その理由としては、 T_{24} が、40℃未満であるとトナーの帯電性が安定せず、またトナーの耐久性が不十分となり、70℃を超えるとトナーの定着温度が高くなり厚紙での定着性が極めて悪化する。さらに（ $T_1 - T_{24}$ ）が5℃以下であると表面層により内部を被覆しても、表面近傍の成分と内部の成分との熱的な安定性に差がないため、定着温度を低くするために T_{24} を低めにするとトナーの耐ブロッキング性が悪化し、逆に耐ブロッキング性を向上させるために T_{24} を高めに設定すると、逆に定着性が悪化してしまう。一方、（ $T_1 - T_{24}$ ）が75℃を超えると T_{24} を低い設定にしても T_1 が高くなり、結果として定着性が悪化してしまう。

【0070】前記のような定着性と耐ブロッキング性との関係を定量化するために、本発明においては、（ $T_1 + T_{24}$ ）の範囲を設定した。即ち、100℃を超えて180℃未満のときに定着性と耐ブロッキング性との両立が可能となる。

【0071】また、本発明2において T_1 をクロロホルム還流開始から15～60分の間の任意の時間に該トナーから抽出される可溶分のガラス転移温度と定義した理由は、次のとおりである。

【0072】クロロホルム還流下、該トナーの表面近傍の結着樹脂が抽出される速度は結着樹脂のガラス転移温度や不溶分の量によって異なるが、本発明者らの検討により還流開始後15～60分の間の任意の時間にサンプリングすると、該トナーの表面近傍のクロロホルム可溶

分が抽出されるためである。より詳しくは、この時点で該トナーから抽出された成分が、該トナーの総質量に対して3～20質量%であると表面近傍が再現良く抽出されるため好ましく、該トナーの総質量に対して5～12質量%であるとより好ましい。このときの抽出時間としては、20～50分が好ましく、25～45分がより好ましい。

【0073】一方、 T_{24} をクロロホルム還流24時間後に抽出される可溶分の示差走査型熱重計で測定されるガラス転移温度として定義した理由としては、24時間還流後にはトナーとして使用可能な粒子であれば可溶分が全て抽出されているためである。

【0074】具体的な方法としては、ソックスレー抽出などが好適である。

【0075】本発明2においては、 T_1 を決定する成分のうち、樹脂成分の主成分がビニル系単体の重合体でなければならない。本発明2の製造方法により得られるトナーにおいて、物性を調節するために結着樹脂中にポリエステル樹脂などの極性樹脂を含有させることも可能であるが、シード重合により表面層を形成させたトナーにおいては、抽出される樹脂成分の主成分としてビニル系単体の重合体以外の成分、即ち極性樹脂などが含有されるということは表面層の形成が不十分であることを示しているため、本発明2においては、 T_1 を決定する成分のうち樹脂成分の主成分、即ち50質量%以上がビニル系単体の重合体でなければならない。

【0076】ビニル系単体であることの定性および定量分析は、様々な方法で実施することができる。

【0077】例えば、 T_1 を決定する成分を核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ ）、赤外吸収スペクトル（IR）、ラマンスペクトル、紫外吸収スペクトル（UV）、質量スペクトル（MS）等のスペクトル分析、元素分析、GPC、ガスクロマトグラフィー（GC）、液体クロマトグラフィー（HPLC）、その他の化学分析など様々な方法により分析すればよい。

【0078】（ガラス転移温度の決定方法）本発明2において前記の抽出分や結着樹脂およびトナーのガラス転移点の測定はDSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて、温度速度10℃/分でASTM（D3418-82）の温度設定パターンに準じて行った。

【0079】 T_g は、2度目の昇温時のDSCカーブより、吸熱ピーク前の基線と吸熱ピーク後の基線の中身と、立ち上がり曲線での交点をもってして T_g とした。

【0080】本発明2のトナーのTHF可溶分の分子量は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子重量分布において、ポリスチレン換算分子量が $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲にピーク分子量を有しなければならない。ピーク分子量が 2×10^3 よりも低いと帯電特性に悪影響がでる場合があり、 5×10^5 よりも高いと溶融粘度が高くなりすぎ、定着性に問

(21)

特開2003-372806

題を生じる場合がある。また、本発明2において使用されるジエン系樹脂を製造するに際し、適当な分子量調節剤、分子量分布調整剤、粘弾性改善のための分岐剤、反応を促進するための触媒等必要に応じて使用することができる。

【0081】本発明2のトナーは、 T_1 を決定する成分の酸価(AV_1)、水酸基価(OHV_1)、還流24時間後に抽出される可溶分の酸価(AV_{24})、水酸基価(OHV_{24})が以下の関係式

$$|AV_{24}-AV_1| \leq 5 \text{ (mg KOH / (可溶分1gあたり))}$$

$$|OHV_{24}-OHV_1| \leq 5 \text{ (mg KOH / (可溶分1gあたり))}$$

をいずれも満たさなければならない。

【0082】その理由としては、 $|AV_{24}-AV_1|$ の値が5を超えると、

① ($AV_{24} > AV_1$, $OHV_{24} > OHV_1$) の場合には、内部に存在する樹脂の極性のほうが高く、表面層の形成が不十分であり、トナーの耐ブロッキング性が悪化する。

② ($AV_{24} < AV_1$, $OHV_{24} < OHV_1$) の場合には、 T_1 を決定する成分の抽出時間でクロロホルムにより極性の高い成分が抽出されており、極性が高く、且つ重合度が低い成分が多く存在しており、トナーの帯電性が不十分となる。ことが挙げられる。しかし、カルボキシル基含有重合性単量体、水酸基含有重合性単量体を積極的に使用する場合は必ずしもこの限りではない。

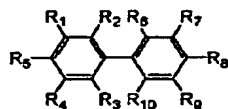
【0083】トナーにおいては、結着樹脂が単に一次的に重合したもののみからなるよりも、架橋構造を有し、二次元もしくは三次元構造を有する部分を持つ方がよりトナーが強固になり、特に高温下など過酷な環境下でも感光体部材やキャリア等への融着が減少することが判明した。

【0084】一方、特にワックスを含有する重合法トナーにおいては重合時間がトナーの流動性に影響を与える。すなわち、前述のごとく、重合時にワックスの内包化が完全に行われず、特に低融点成分がトナー表面まで拡散/付着する現象について、重合時間が大きな支配因子となっており、重合が長時間になるほど表面に存在するワックス量が増加し、これによってトナーの流動性の低下やブロッキングの増加が引き起こされることが明らかになった。そこで本発明者らは上記課題を同時に解決する方法として、下記一般式 [a]

【0085】

【化19】

一般式 [a]



(式中 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも一つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち少なくとも一つがビニル基を有する置換基であり、その他はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の飽和/不飽和アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基ヒドロキシル基、カルボキシル基、1~3級アミノ基、ニトロ基、スルホン基、スルホアミド基、シアノ基、アルキルカルボン酸エステル、アシル基からなるグループから選択される。) で表わされるビフェニル化合物を、本発明3におけるトナーを構成する結着樹脂に架橋構造をもたらす架橋剤として用いることを見出した。すなわち、該架橋剤においては従来よく用いられているジビニルベンゼンなどの単環式芳香族架橋剤と比較し、結着樹脂との架橋構造を形成する速度が顕著に大きいという特徴を有する。そのため該架橋剤を用いた場合には重合法トナーにおける重合時間を短縮することが可能となり、これによりワックスのトナー表面への拡散/付着が著しく減少し、トナーの流動性や耐ブロッキング性が向上する。また、架橋構造の形成が確実に行われるため、トナーの構造が強固になり、特に高温下での感光体やキャリアへの融着が減少する。

【0086】本発明者等が鋭意検討した結果、少なくともFe及びMnを含有しており、かつ、表面が有機化合物により処理されている複合酸化物はトナー用結着樹脂への分散性及び接着性が高く、従って、この複合酸化物を着色剤として使用したトナーは、前述したような様々な課題を解決し得ることが判明した。その理由は今のところ不明であり、処理剤である有機化合物と複合酸化物表面のMn原子とのなじみやすさがFe原子とのなじみやすさと異なることに起因していることも考えられるが、現状定かにはなっていない。

【0087】ここで、表面処理用の有機化合物としてはケイ素含有化合物が好ましく、ケイ素含有化合物の中でもシランカップリング剤がより好ましいことも明らかとなった。ケイ素含有化合物で処理した着色剤はある程度樹脂中への分散性が向上することが知られているものの、例えばケイ素含有化合物と酸化鉄との親和性はそれほど良いものではない。従って、ケイ素含有化合物で表面処理した酸化鉄をトナー内に分散させるため物理的シェアを加えた場合、酸化鉄表面からケイ素含有化合物が剥がれ、結果として酸化鉄粒子と結着樹脂とのなじみが低下してしまうため表面処理の効果がそれほど上がらないものと思われる。これに対し、本発明4に係わるトナーにおいてはMnが含有された複合酸化物を着色剤として用いている。ケイ素化合物は比較的酸化されやすく、酸化反応の結果ケイ素部分の結合が開裂しやすいことが知られている。本発明4においても、Mnが含有された複合酸化物の表面をケイ素含有化合物で処理する際、酸化力の高いMn酸化物によりケイ素の結合部分が酸化的に開裂し、複合酸化物表面と強い結合を生成しているのかもしれない。

(22)

特開2002-372806

【0088】また、ケイ素含有化合物のなかでも、特にシランカップリング剤を用いた場合には、複合酸化物表面のOH基と結合しうる官能基が元々多いため、複合酸化物表面へのケイ素含有化合物の付着が強固となり、トナー製造時における物理的シエア下においても着色剤表面から剥がれにくく、着色剤と結着樹脂とのなじみが維持されるため、結果として着色剤の分散性が向上するものと推測される。

【0089】なお、複合酸化物中におけるMnの含有量は、該複合酸化物中の全Fe量に対して2~5.5原子%であることが好ましく、3~5.0原子%がより好ましい。Mnの含有量が全Fe量に対して2原子%未満である場合、複合酸化物の黒色度が低下気味となり、特に複合酸化物の粒径が小さくなるほど褐色を帯びようになる。高画質を目的としたトナーの小粒径化の際、使用される着色剤粒子の小粒径化も必須技術と考えられるが、トナー中への分散性が良好な着色剤であっても、着色力の小さい褐色のトナーしか得られないようでは問題がある。

【0090】加えてMnの含有量が全Fe量に対して2原子%未満である場合には、複合酸化物表面と処理剤とのなじみあるいは接着性が不足し、物理的シエアにより結着樹脂中に分散させる際、複合酸化物表面から処理剤が剥がれてしまい、結局、トナー中への着色剤の分散性改良効果が見られなくなる。

【0091】一方、Mnの含有量が全Fe量に対して5.5原子%を超える場合、複合酸化物の抵抗や磁気特性の制御が難しくなる。特に抵抗の低下が大きく、このような複合酸化物をトナー用材料として用いると、トナーとしての抵抗も低下してしまい、高湿下等においては帯電量の低下が防ぎきれず、画質の低下につながるため好ましくない。

【0092】本発明4のトナーに使用される複合酸化物の平均径は、0.01~0.13 μm が好ましく、窒素吸着比表面積(=BET比表面積)としては、6~80 m^2/g の範囲であることが好ましい。より好ましい平均径及びBET比表面積は、0.015~0.10 μm 及び10~75 m^2/g である。

【0093】平均径が0.01 μm 未満の場合、黒色度の低下が顕著となり、白黒用トナーの着色剤としては着色力が不十分となるうえに、複合酸化物粒子どうしの凝集が強くなるため、分散性が悪化する傾向となる。一方、平均径が0.13 μm を超えてしまうと、一般の着色剤と同様に着色力が不足するようになる。加えて、特に小粒径トナー用の着色剤として使用する場合、個々のトナー粒子に同個数の複合酸化物粒子を分散させることが確率的に困難となる。

【0094】また、BET比表面積が6 m^2/g 未満の場合、結着樹脂との接着面積が小さいため、例えば現像器内でトナーが攪拌された際、複合酸化物粒子がトナーから剥がれ落ちやすい。加えて、重合法によりトナーを

製造する場合、重合液中での高速攪拌の際に重合単量体液滴中から遠心力等により複合酸化物粒子が飛び出しやすく、着色剤としての内包化が難しくなる。一方、BET比表面積が80 m^2/g を超えてしまうと、複合酸化物粒子どうしの接触面積も大きくなり、粒子どうしが凝集しやすくなるため、やはり分散性が悪化する傾向となる。

【0095】本発明に係わるトナーの重量平均粒径として1~9 μm の範囲を選択することにより、非常に高画質な画像を長期間安定に得ることを可能とする。

【0096】一般に、トナーの粒径が細かくなると、現像時の解像度が向上することが知られている。この、トナーの小粒径化においては、前述したように個々のトナー粒子への原材料の均一分散が重要な技術となり、一つの手法としては、原材料の小粒径化が挙げられる。その一方で、これも前記の如く、カーボンブラックあるいはマグネタイト等の酸化鉄は小粒径化に伴いその色味が褐色に近づくため、こういった着色剤を用いたトナーもその黒色度が低下し、着色力が不十分となる。しかしながら、本発明4のトナーに着色剤として使用される複合酸化物中には、Mn酸化物が共存しており、微粒子径でも黒色度が高い。従って、平均径が9 μm 以下の小粒径トナーにおいて着色剤として粒径の小さいこの複合酸化物を用いれば、そのトナーによって高精細で濃度の高い高画質画像を長期に渡って得ることが可能となる。トナーの平均径が9 μm を超えると大きな高画質化の達成はそれほど望めなく、特に100 μm 以下のドット潜像や細線の再現が難しくなる。一方、トナーの平均径が1 μm 未満の場合、トナー原材料を均一に分散させることがより一層難しくなり好ましくない。この改良には、着色剤以外の材料の小粒径化や分散性の向上も必要となる。

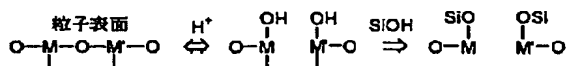
【0097】本発明4のトナーに着色剤として用いられる複合酸化物の表面処理の方法としては任意の手法が可能ではあるが、湿式処理法が好ましい。これは、乾式法に比べて、処理剤を含む多量の溶媒中で処理する方が複合酸化物粒子全体の表面に均一に処理剤が接触するためである。

【0098】有機溶剤を用いない水系湿式処理も後処理が簡便で好ましいが、水系湿式処理の場合、水系中の好ましいpHは8以下である。pHが8より高いアルカリ条件下においては、シランカップリング剤の加水分解速度が早すぎるため、シランカップリング剤どうしの縮合反応が優先的に起こり、複合酸化物表面への処理剤の付着量が減少し、分散性の改良効果が低下してしまう。さらに、縮合反応生成物がいわゆる糊の役割を果たす結果、複合酸化物粒子どうしの凝集が起こりやすくなる。また、ガスの発生しないアルコキシタイプのシランカップリング剤そのものは一般に水には不溶であるが、pHが8以下の条件下では、アルコキシ基が適度な速度で加水分解され、水溶性となって水中に均一に分散するた

(23)

特開2002-372806

め、複合酸化物粒子のより均一な表面処理が可能となる。また、pHが8以下の中性～酸性条件下では、一般に無機化合物微粒子表面はプロトン化されているため、以下のように、カップリング反応が一層進行しやすくな

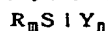


【0100】ここで、複合酸化物表面処理における処理剤量としては、複合酸化物100質量部に対して、0.05～20質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。0.05質量部未満では表面処理による複合酸化物のトナー用結着樹脂への分散性改良効果が不十分であり、20質量部を超えると、処理剤の糊効果による複合酸化物粒子の凝集が起こりやすく、やはり分散性改良効果が不十分となる。

【0101】本発明4で用いられる表面処理剤としては、以下のようなものが挙げられる。

【0102】まず、シリコン系樹脂、ロジン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-メタクリル系共重合体、エポキシ系樹脂、及びこれらを適宜混合したものが挙げられる。また、脂肪酸及びその金属塩、界面活性剤等を用いても良い。

【0103】カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられるが、前述のように、より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式



【式中、Rはアルコキシ基、ハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、フェニル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。】で示されるものである。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0104】特に、式 $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}-\text{Si}-(\text{OC}_q\text{H}_{2q+1})_3$ 【式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す】で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で複合酸化物粒子を疎水化処理するのが良い。上記式におけるpが2より小さいと、処理剤と複合酸化物表面とのなじみが良く、表面処理は容易となるが、一般には処理した表面の親水性が高いため結着樹脂とのなじみはあまり良くな

っているためと考えられる。

【0099】

【化20】

く、分散性はそれほど向上しない。またpが20より大きいと、処理剤分子鎖どうしが絡み合うようになり、複合酸化物粒子どうしの凝集が多くなり、やはり分散性改良効果が低下しやすい。また、qが、3より大きいとシランカップリング剤の反応性や水への溶解性が低下して表面処理が十分均一には行われにくくなる。

【0105】こうして得られる表面処理複合酸化物の好ましい使用量は、着色剤あるいは磁性付与剤として単独で用いる場合、トナー用結着樹脂100質量部に対し10～200質量部であり、より好ましくは20～160質量部である。10質量部未満では、表面処理複合酸化物だけでは十分な着色力が得られず、200質量部を超えるとトナーの定着性が低下する傾向にある。

【0106】本発明のトナーに使用できる結着樹脂は、公知のものが全て使用可能である。

【0107】また、転写工程後に像担持体表面に残存しているトナーの回収を現像工程において現像装置が兼ねて行う現像兼クリーニング方式を用いた画像形成装置に、特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の比率で含有したトナーを適用することによって、トナーの帯電状態を改善し、且つ、迅速な帯電制御が可能となり、転写残余のトナーを低減することによりトナー回収の負荷を軽減し、且つ転写残余のトナーを円滑に回収することによって、高品質な画像を長期にわたって安定して形成することを可能とすることを見出し、本発明6を完成するに至った。

【0108】本発明者等は、一成分接触現像方式による画像形成方法に、特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で存在させたトナーを用いることにより、トナーの帯電特性が改善されることを見出し、特に、低温低湿環境下でのトナーの帯電制御特性が改善されるので高品位な画像再現が可能となると共に感光体上の現像トナーの帯電量を適正に制御し、転写残余のトナーの過剰帯電によるクリーニング性の低下を防止し得ることを見出して本発明5に至った。

【0109】本発明の5と6のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、ワックス成分、及びフェノール誘導体縮合物を含有する乾式トナーであって、該トナー中のフェノール誘導体縮合物が、下記一般式<A>で示される環状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%

(24)

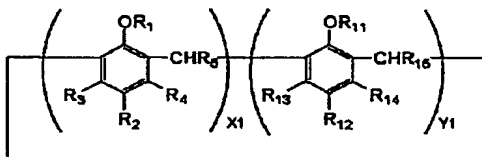
特開2002-372806

一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量％
 一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量％
 であることを特徴とする。

[0110]

[化21]

一般式<A>



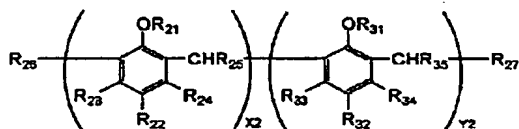
[式中、R₁～R₁₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、X₁及びY₁は0～8の

整数で、X₁とY₁の和は3～12である。]

[0111]

[化22]

一般式



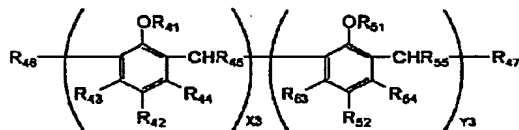
[式中、R₂₁～R₃₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、X₂及びY₂は0～8の

整数で、X₂とY₂の和は3～12である。]

[0112]

[化23]

一般式<C>



[式中、R₄₁～R₅₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、スルホン酸エステル基、カルボキシエステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シリル基、フェニル基を示す。また、X₃及びY₃は0～2の整数で、X₃とY₃の和は1～2である。]

【0113】上記の如きフェノール誘導体縮合物は、フェノール類とホルムアルデヒド類を縮合させて得られる。また、上記構造とするためには、予め所定の置換基を有する原材料を用いることができ、フェノール類の具体例としては、p-フェニルフェノール、アルキルフェニルフェノール、ハロゲン化フェニルフェノール、ハロゲン化アルキルフェニルフェノール、スルホン酸フェニルフェノール、アミノフェニルフェノール、シアノフェニルフェノール、イソシアナ酸フェニルフェノール、ニトロフェニルフェノール、クミルフェノール、ベンジルフェノール、スチレン化フェノール、アリサイクリック基で置換されたフェノール、アミノフェノール、フェノ

ールスルホン酸、ヒドロキシ安息香酸エステル、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシフェニル酢酸誘導体、ホルミルフェノール、メトキシエチルフェノール、トリアルキルシリル化フェノール等を用いることができる。

【0114】尚、原材料としてこれらを用い、縮合させてから、さらに置換基を導入しても良いし、脱離させても良い。

【0115】付加する置換基としては、アルキル基、置換基を有していても良いアリール基、アリール基で置換された炭素数1～8のアルキル基、置換基を有していても良いアリサイクリック基、ハロゲン原子、フルオロアルキル基、ニトロ基、置換されていても良いスルホン基、フェニルカルバモイル基、置換されていても良いアミノ基、トリアルキルシリル基等が挙げられる。

【0116】本発明5と6に係るフェノール誘導体縮合物は、上記一般式<A>で示される鎖状縮合物と一般式で示される鎖状縮合物と一般式<C>で示される

40

50

(25)

特開2002-372806

低分子量縮合物の混合物であり、それぞれの含有比率が、

一般式<A>で示される環状縮合物：5～95質量%

一般式で示される鎖状縮合物：5～95質量%

一般式<C>で示される低分子量縮合物：0～5質量%となるように調整される。

【0117】一般式<A>で示される環状縮合物はトナー粒子中での分散性にやや劣るが、帯電付与性に優れ、特に帯電速度を良好なものとするので好ましい。また、一般式で示される鎖状縮合物は一般式<A>で示される環状縮合物よりも帯電性に劣るものの、トナー粒子中での分散性に優れるので、均一な帯電状態が得られる。従って、これらの効果を有効に作用させる為に、両者を上記の如き含有比率で併用することにより帯電性をバランス良く向上させることが可能となる。

【0118】一般式<A>と一般式における置換基 R_2 、 R_{12} 、 R_{22} 、 R_{32} 、 R_{42} 、 R_{52} では、アルキル基、置換基を有しても良いアリール基、アラルキル基、アリサリリック基である場合、帯電性が良好なものとなり易い。特に、置換基を有しても良いフェニル基、クミル基等は荷電制御性に優れ、その中でも、少なくとも1種類のフェニル基を有するものが適度な荷電帯電量を保持するので好ましい。

【0119】一般式<A>と一般式における置換基 R_1 、 R_{11} 、 R_{21} 、 R_{31} 、 R_{41} 、 R_{51} では、水素原子、アルキル基、アラルキル基、また、置換基 R_3 、 R_4 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{53} 、 R_{54} では、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、更に、置換基 R_5 、 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} 、 R_{45} 、 R_{55} では、水素原子が荷電安定性の向上や、縮合反応の阻害による一般式<3>で示される低分子量縮合物の生成を防止する上で好ましい。

【0120】また、これらの置換基に2種類以上の置換基を用いることで、その置換基の電子的効果だけでなく、立体効果により結晶性が崩れ、トナー粒子中への分散性や帯電特性を調整することができる。

【0121】一方、一般式<C>で示される低分子量縮合物は、一般式<A>、又は一般式で示される縮合物の低分子量成分に相当するが、十分な帯電能力を有さない為、含有比率が5質量%を超えると、トナーの均

一帯電が困難なものとなる。また、トナー粒子中で可塑成分として作用する為、画像形成装置とのマッチングに支障を生じる。

【0122】一方、一般式<A>と一般式において、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数に相当するX1とY1の和、又は、X2とY2の和が12を超えると、トナー粒子中での分散性が著しく低下し、トナーの帯電性にムラを生じたり、画像形成装置とのマッチングに支障を生じる。

10 【0123】本発明5と6に係るトナーに用いられるフェノール誘導体縮合物は、合成や精製の条件を調整し、目的とするフェノール誘導体縮合物を単離した後、上記の如き構造を有するものを特定の含有比率で混合して用いることが好ましい。

【0124】尚、上記の如きフェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数は、電解脱離質量スペクトル分析(FD-MS)等により求めることができる。

20 【0125】本発明に係るフェノール誘導体縮合物をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法(内添)と外部から添加する方法(外添)がある。内添する場合の好ましい添加量としては結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは、0.5～5質量部の範囲で用いられる。一方、外添する場合は、0.01～5質量部が好ましく、特にメカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。

【0126】本発明5と6に係るフェノール誘導体縮合物、及び、比較用フェノール誘導体縮合物の具体的構造を以下に例示するが、本発明5と6は何らこれらに限定されるものではない。

30 【0127】環状縮合物(A1-4)
下記のフェノール誘導体(p-フェニルフェノール：化合物1)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた縮合物(フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数：4)であって、前記一般式<A>で示される環状縮合物に相当する。

【0128】

【化24】

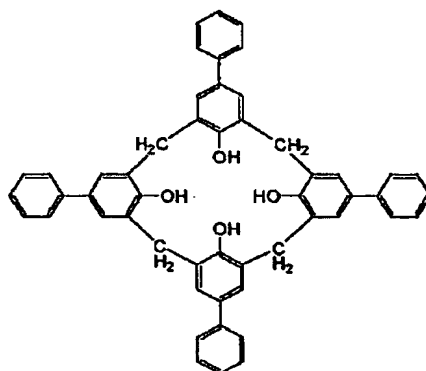
40

(26)

特開2002-372806



化合物 1



環状縮合物 (A1-4)

【0129】環状縮合物 (A1-n)

前記フェノール誘導体 (化合物 1) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式<A>で示される環状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数が n の環状縮合物。

【0130】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数 n が 3 である環状縮合物 (A1-3)、繰り返しユニット数が 6 である環状縮合物 (A1-6)、繰り返しユニット数が 3 である環状縮合物 (A1-8)、繰り返しユニット数が 12 である環状縮合物

(A1-12) 等であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0131】環状縮合物 (A2-4)

20 下記のフェノール誘導体 (化合物 1 と化合物 2) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた縮合物 (フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数: 4) であって、前記一般式<A>で示される環状縮合物に相当する。

【0132】

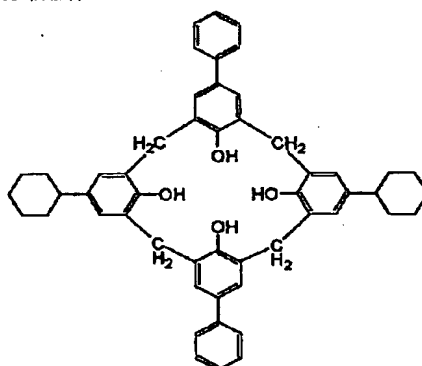
【化25】



化合物 1



化合物 2



環状縮合物 (A2-4)

【0133】環状縮合物 (A2-n)

前記フェノール誘導体 (化合物 1 と化合物 2) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式<A>で示される環状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返し

ユニット数が n の環状縮合物。

【0134】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数 n が 3 である環状縮合物 (A2-3)、繰り返しユニット数が 6 である環状縮合物 (A2-6)、繰り返しユニット数が 3 である環状縮合物 (A2-8)、繰り返しユニット数が 12 である環状縮合物

50

(27)

特開2002-372806

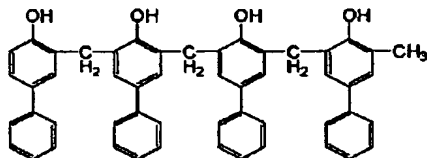
(A2-12)等であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0135】鎖状縮合物(B1-4)

前記フェノール誘導体(化合物1)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた縮合物(フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数:4)であって、前記一般式で示される鎖状縮合物に相当する。

【0136】

【化26】



鎖状縮合物(B1-4)

【0137】鎖状縮合物(B1-n)

前記フェノール誘導体(化合物1)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式で示される鎖状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数がnの鎖状縮合物。

【0138】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数nが3である鎖状縮合物(B1-3)、繰り返しユニット数が6である鎖状縮合物(B1-6)、繰り返しユニット数が3である鎖状縮合物(B1-8)、繰り返しユニット数が12である鎖状縮合物(B1-12)等であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0139】鎖状縮合物(B2-4)

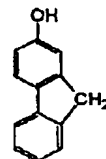
下記のフェノール誘導体(化合物1~5)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた縮合物(フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数:4)であって、前記一般式で示される鎖状縮合物に相当する。

【0140】

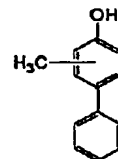
【化27】



化合物1



化合物3

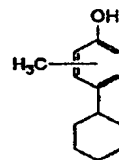


化合物5

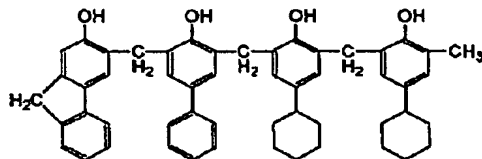
10



化合物2



化合物4



鎖状縮合物(B2-4)

【0141】鎖状縮合物(B2-n)

前記フェノール誘導体(化合物1~5)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式で示される鎖状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数がnの鎖状縮合物。

【0142】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数nが3である鎖状縮合物(B2-3)、繰り返しユニット数が6である鎖状縮合物(B2-6)、繰り返しユニット数が8である鎖状縮合物(B2-8)、繰り返しユニット数が12である鎖状縮合物(B2-12)等であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0143】低分子量縮合物(C1-n)

前記フェノール誘導体(化合物A)とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式<C>で示される低分子量縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数がnの低分子量縮合物。

【0144】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数nが1である低分子量縮合物(C1-1)、繰り返しユニット数が2である低分子量縮合物

50

(28)

特開2002-372806

(C1-2)であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0145】低分子量縮合物 (C2-n)

前記フェノール誘導体 (化合物1~5) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、得られた反応生成物をカラム分離した後、再結晶を行って得られた前記一般式<C>で示される低分子量縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数がnの低分子量縮合物。

【0146】具体的には、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数nが1である低分子量縮合物 (C2-1)、繰り返しユニット数が2である低分子量縮合物 (C2-2) であり、いずれも反応条件や精製条件を変更することで得ることができる。

【0147】比較用鎖状縮合物 (a)

前記フェノール誘導体 (化合物1) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、再結晶を行って得られた鎖状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数が13~16の比較用鎖状縮合物 (a) である。

【0148】比較用鎖状縮合物 (b)

前記フェノール誘導体 (化合物1~5) とホルムアルデヒドを出発原料とし、アルカリ触媒存在下で縮合反応を行い、再結晶を行って得られた鎖状縮合物であって、フェノール誘導体縮合物の繰り返しユニット数が13~20の比較用鎖状縮合物 (b) である。

【0149】更に本発明5と6のトナーは、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径-円形度スキヤットグラムにおいて、該トナーの円相当個数平均径D1 (μm) が2~10 μmであり、且つ、該トナーの平均円形度が0.920~0.995で、円形度標準偏差が0.040未満となるようにトナーの粒子形状を精密に制御することにより、現像性と転写性をバランス良く改善すると共に画像形成装置とのマッチングが著しく向上する。また、トナーの帯電部材通過時の帯電制御特性も改善されるので、現像装置でのトナーの回収が円滑に行われるので相乗的に耐久性が向上する。

【0150】トナーの円相当個数平均径D1 (μm) を2~10 μmと小粒径化することにより、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。しかし、一般にトナー粒子を小粒径化すると必然的に微小粒子のトナーの存在率が高くなる為、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電潜像担持体表面やトナー担持体への付着力が高くなり、結果として転写残余のトナーの増加や前述の如き問題を招いていた。

【0151】しかし、本発明5と6のトナーは、トナー中に特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で存在させているので、円形度標準偏差を0.040未満、好ましくは0.035未満とすることにより、トナー担持体上にトナーの薄層を形成する際に、トナー帯電量を適切なものとするのが可能となり、現像性に関する問題を大幅に改善することができる。

【0152】また、トナー粒子の円形度頻度分布の平均円形度を0.920~0.995、好ましくは0.950~0.995、より好ましくは0.970~0.990とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に低電位潜像に対する現像能力やトナーの回収性が格段に向上する。特に上記の如き傾向は、デジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合や中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラーの画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とのマッチングも良好なものとなる。

【0153】本発明5と6におけるトナーの円相当径、円形度、及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型 (東亜医用電子社製) を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0154】

【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0155】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さで定義する。

【0156】本発明5と6における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合には1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0157】本発明5と6において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径D1 (μm) と粒径標準偏差SDdは、粒度分布の分割点iでの粒径 (中心値) をd1、頻度をfiとすると次式から算出される。

【0158】

【数2】

(29)

特開2002-372806

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \frac{\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i)}{\sum_{i=1}^n f_i}$$

$$\text{粒径標準偏差 } SDd = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (D1 - d_i)^2}{\sum_{i=1}^n f_i} \right]^{1/2}$$

【0159】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 \bar{c} と円形度標準偏差 SDc は、粒度分布の分割点 i での円形度(中心値)を c_i 、頻度を $f_{c,i}$ とすると、次式から算出される。

【0160】

【数3】

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i \times f_{c,i})}{\sum_{i=1}^n f_{c,i}}$$

$$\text{円形度標準偏差 } SDc = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n f_{c,i}} \right]^{1/2}$$

【0161】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型(エスエムテック製)に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものを、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

【0162】トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000~1万個/μlとなるように該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナー粒子の円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0163】本発明5と6に係るワックス成分は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面観察において、該ワックス成分が結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び/又は紡錘形で島状に分散されている。

【0164】本発明5と6において、上記の如きワックス成分の分散状態は以下の様に定義される。すなわち、前述のフロー式粒子像測定装置で測定されるトナーの重量基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当重量平均径 $D4(\mu m)$ に対し、 $D4 \times 0.9$ 以上であり、且つ、 $D4 \times 1.1$ 以下の長径を有するトナーの断面を20箇所選出する。そして、選出した各トナーの断面の長径 R と、長径 R であるトナーの断面中に存在しているワックス成分に起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径 r を各々計測し、 r/R の相加平均値 $(r/R)_{ST}$ を求める。得られた r/R の相加平均値 $(r/R)_{ST}$ が、 $0.05 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.95$ を満たす分散状態にある場合、ワックス成分が結着樹脂と

相溶しない状態で、実質的に球状及び/又は紡錘形で島状の分散状態を有しているものとする。

【0165】上記の r/R の相加平均値 $(r/R)_{ST}$ が、 $0.05 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.95$ を満たす様にワックス成分を分散させることにより、前記の如き一般式<1>や一般式<2>で示されるフェノール誘導体縮合物を効率良くトナー表面に局在化させることができるので、トナーの帯電性の安定化に寄与することができる。また、ワックス成分をトナー粒子中に内包化させることでトナー表面の劣化や画像形成装置への汚染等を防止することができるので、フェノール誘導体縮合物をトナー粒子表面近傍に固定化した効果を持続させることができる。尚、前記一般式<3>で示される低分子量縮合物が5質量%を超えて存在すると、その可塑性の為、上記の如きワックス成分の分散状態が得られにくい。更に、 r/R の相加平均値 $(r/R)_{ST}$ が、 $0.25 \leq (r/R)_{ST} \leq 0.90$ を満たす分散状態にある場合、良好な帯電性が維持され、ドット再現に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となるので好ましい。また、加熱時にはワックス成分が効率良く作用する為、低温定着性と耐オフセット性を満足なものとなる。

【0166】トナーの断面を観察する方法としては、用いるワックス成分と外殻を構成する樹脂の結晶相と非晶相の微細構造の相違を利用して重金属により一方の成分の電子密度を高めて材料間のコントラストを付ける電子染色法を用いることが好ましい。具体的には、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分に分散させた後、40℃の雰囲気温度の中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四酸化ルテニウム(RuO_4)、また、必要により四酸化オスミウム(OsO_4)を併用して電子染色を施した後、ダイヤモンドナイフを備えたウルトラミクロトームを用いて薄片状のサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断面形態を

(30)

特開2002-372806

観察する。

【0167】代表的な一例を図2に示す。後述の実施例で得られたトナー粒子は、ワックス成分が結着樹脂で内包化されていることが観察された。

【0168】本発明に用いられるワックス成分としては、ASTM D3418-8に準拠し測定されたDSC曲線における主体吸熱極大ピーク（融点）が、30～120℃、より好ましくは40～90℃の範囲にある化合物が好ましい。ワックス成分の極大ピーク値（融点）が30℃未満であるとワックス成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。ワックス成分の極大ピーク値（融点）が120℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化させることが困難となり混色性低下の点から好ましくない。

【0169】更に重合方法によりトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で造粒・重合を行うため、吸熱極大ピーク値（融点）が高いと主に造粒中に離型剤が析出してくるので好ましくない。

【0170】ワックス成分の極大ピーク値の温度（融点）の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解

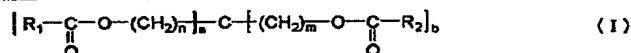
熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、温度20℃から180℃まで昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0171】本発明のトナーに用いられるワックス成分としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュャートロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等、天然ワックス及びそれらの誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含み、また、高級脂肪酸アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸或いはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックス等が挙げられる。

【0172】本発明に使用されるエステルワックスとしては、下記式（I）乃至（V）で示される化合物から形成されているものが挙げられる。

【0173】

【化28】

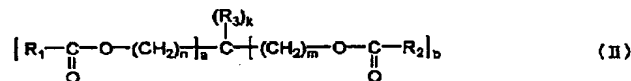


（式中、a及びbは0～4迄の整数であり、a+bは4である。R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、R₁とR₂との炭素数差が3以上である。m及びnは0～25の整数であり、mとnは同時に0になることは

ない）

【0174】

【化29】

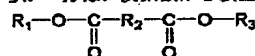


（式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1乃至3である。R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、R₁とR₂との炭素数差が3以上である。R₃は水素原子、炭素数が1以上の有機基である。但し、a+b=2のとき、R₃のどちらか一方は、炭素数が1以上の

有機基である。kは1～3の整数である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない）

【0175】

【化30】



(III)

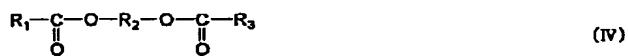
（式中、R₁及びR₂は炭素数6～32を有する有機基であり、R₁とR₃は同じものであってもなくとも良い。R₂は炭素数1～20を有する有機基を示す）

【0176】

【化31】

(31)

特開2002-372806

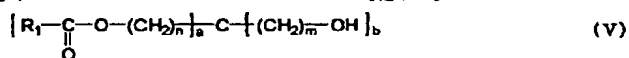


(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数6～32を有する有機基であり、 R_1 と R_3 は同じものであってもなくてもよい。

R_2 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、



又は $-(\text{CH}_2)_n-$ である。 m は1～10の整数、 n は1～20の整数を示す。) [0177]
[化32]



(式中、 a は0～4の整数であり、 b は1～4の整数であり、 $a+b$ は4である。 R_1 は炭素数が1～40の有機基である。 m 及び n は0～25の整数であり、 m と n が同時に0になることはない) [0178]
[化33]



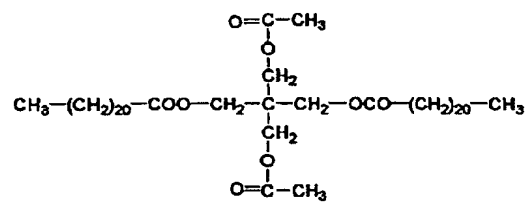
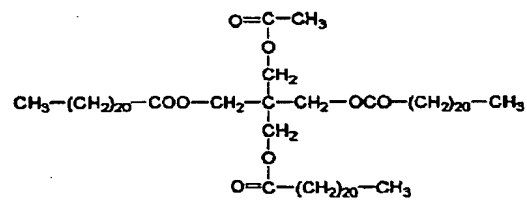
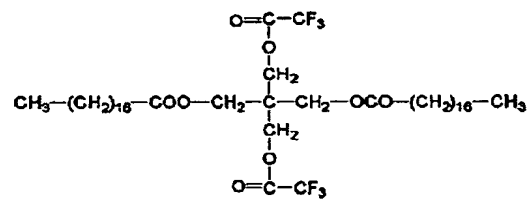
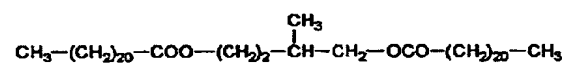
(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なる炭素数15乃至45個の炭化水素基を示す) [0179] エステル化合物からなる離型剤としてのエ [0180]
[化34]

(VI)

20 ステルワックスとして以下のものが例示される。

(32)

特開2002-372806

離型剤No. 1離型剤No. 2離型剤No. 3離型剤No. 4

[0181]

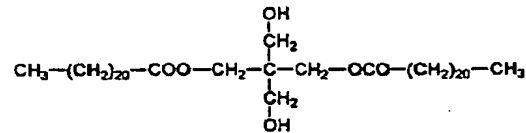
[化35]

(33)

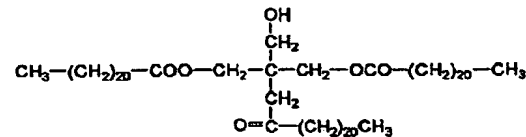
特開2002-372806

離型剤No. 5 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 離型剤No. 6 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 離型剤No. 7 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 離型剤No. 8 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

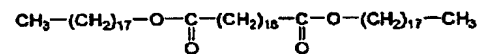
離型剤No. 9



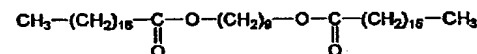
離型剤No. 10



離型剤No. 11



離型剤No. 12



【0182】該離型剤が、上記構造式を有するエステル化合物を有するエステルワックスの場合、良好な透明性を発現するとともに、トナー粒子中に含有せしめた場合には良好な定着性を示すものである。この離型剤と上記極性樹脂を、重合性単量体に溶解させた後、水系媒体中で重合性単量体の重合反応を進めることによって、得られたトナー粒子の帯電量が大きく、適正帯電値に到達するまでの速度が速く、さらに多数枚耐久において、摩擦帯電量の変動の少ない優れた静電荷像現像用トナーが得られる。

【0183】離型剤は、トナーに対して5乃至40質量部（より好ましくは、10〜30質量部）配合し、結果として、重合性単量体から生成された結着樹脂100質量部当り離型剤5乃至40質量部（より好ましくは、10〜30質量部）トナー粒子に含有されるのが良い。

【0184】本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することができる。単官能性重合性単量体としては、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチ

30 レン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - $tert$ -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 iso -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 iso -ブチルアクリレート、 $tert$ -ブチルアクリレート、 n -アミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、 iso -プロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 iso -ブチルメタクリレート、 $tert$ -ブチルメタクリレート、 n -アミルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタ

40

50

(34)

特開2002-372806

クリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0185】これらは、単独または一般的には出版物がリマールハンドブック第2版111-P139~192

(John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。トナーの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。

【0186】また、本発明でのメルトインデックスは、日本工業規格の熱可塑性プラスチックの流れ試験方法JIS K 7210記載の装置を用いて手動切り取り法で測定を行なった。

【0187】上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び/又は水溶性開始剤が用いられる。例えば、油溶性開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシ

ド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0188】水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0189】本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0190】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に銅色されたものが利用される。

【0191】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリールアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.1.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0192】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.1.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0193】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.1.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用される。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1

(35)

特開2002-372806

〜20質量部添加して用いられる。

【0194】さらに本発明のトナーは着色剤として磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄：鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0195】本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

【0196】これらの磁性体は平均粒子が2 μ m以下、好ましくは0.1〜0.5 μ m程度のものが好ましい。トナー粒子中に含有させる量としては結着樹脂100質量部に対し約20〜200質量部、特に好ましくは結着樹脂100質量部に対し40〜150質量部が良い。

【0197】795.8kA/m(10kエルステッド)印加での磁気特性が保磁力(Hc)1.6〜24kA/m(20〜300エルステッド)、飽和磁化(σ s)50〜200Am²/kg、残留磁化(σ r)2〜20Am²/kgの磁性体が好ましい。

【0198】本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0199】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0200】例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハ

イドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0201】さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ボウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン等が挙げられる。

【0202】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

10 【0203】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイドの如きジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類が挙げられる。これらを単独

20 で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

【0204】本発明の極性樹脂との組み合わせにおいては、含金属サリチル酸系化合物が好ましい。

【0205】荷電制御剤は、結着樹脂100質量部当り、0.01乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至10質量部使用するのが良い。

【0206】本発明においては、上記の荷電制御剤のうち下記一般式(1)に示される化合物がより好ましい。

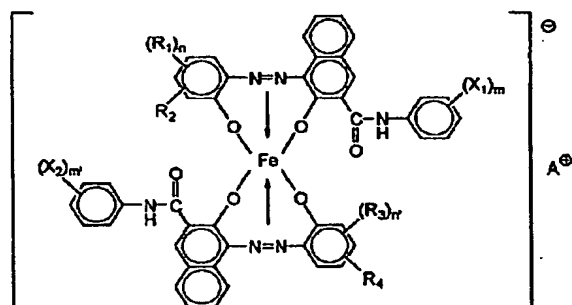
【0207】

【化36】

(36)

特開2002-372806

一般式 (1)



〔式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なってもよく、 m および m' は 1～3 の整数を表し、 R_1 および R_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、アルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子又は $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-R_5$ を表し、 R_1 と R_3 は同じであっても異なってもよい。また、 n および n' は 1～3 の整数を表し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を表し、 R_5 はアルキル基、アリール基を表し、 A^\oplus は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンを表す。〕

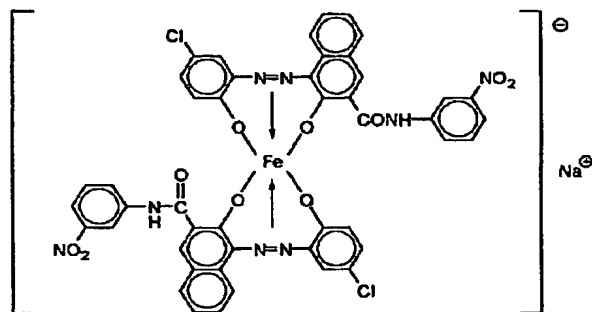
【0208】前記荷電制御剤の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

【0209】
【化37】

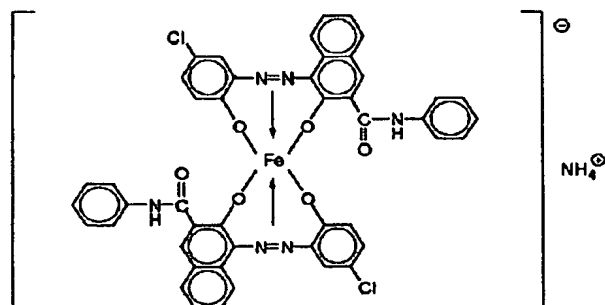
(37)

特開2002-372806

化合物(1)-1



化合物(1)-2



【0210】トナーにおける各種の特性向上を目的とした添加剤としては、耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/5以下の粒径であることが好ましい。添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のよう

なものが用いられる。

【0211】流動性付与剤としては、金属酸化物（酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど）カーボンブラック、フッ化カーボンなどが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0212】研磨剤としては、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）・窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）・金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）が挙げられる。

【0213】滑剤としては、フッ素系樹脂粉末（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）などが挙げられる。

【0214】荷電制御性粒子としては、金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）・カーボンブラックなどが挙げられる。

【0215】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、0.1~10質量部が用いられ、好ましくは、0.1~5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0216】本発明のトナーの製造方法としては、トナー粒子の形状を均一にコントロールでき、容易に個数変動係数35%以下（好ましくは30%以下）のシャープな粒度分布が得られ、且つ重量平均粒径3~8μmの小粒径のトナー粒子が容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。トナー粒子の製造方法としては懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。単量体中にワックスの如き低軟化点物質、着色剤、重合開始剤、架橋剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、時間を調整し、造粒する。その

(38)

特開2002-372806

後、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50～90℃(好ましくは55～85℃)の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナーの定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0217】懸濁重合法においては、通常単量体組成物100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～2.0質量部を使用することが好ましい。

【0218】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1質量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0219】重合法により生成されるトナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。着色剤を好ましくは表面改質(たとえば重合阻害のない疎水化処理)を施したほうが良い。特に染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重合性単量体をあらかじめ重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理のほか、カーボンブラックの表面官能基と反応する物

質(たとえば、ポリオルガノシロキサンなど)で処理を行っても良い。

【0220】(酸価の測定方法)酸価は試料1gに含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数であり(JIS K676)、例えばトルエン/n-ブタノール(50/50:質量比)の混合溶媒に試料を3%の濃度で溶解せしめ、フェノールフタレインを指示薬とし、KOHのエタノール溶液で滴定することにより求められる。

【0221】(水酸基価の測定方法)水酸基価は試料1gに含まれる水酸基をアセチル化するのに消費される酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数であり、例えばトルエン/n-ブタノール(50/50:質量比)の混合溶媒に試料を3%の濃度で溶解せしめ、ピリジンを触媒として微量加え過剰のアセチル化剤(無水酢酸など)を加熱してアセチル化を行い、生成したアセチル化物のケン化価を測定した後、次の式に従って計算する。

【0222】

【数4】

$$\text{水酸基価} = \frac{A}{1 - 0.00075A} - B$$

但し、Aはアセチル化後のケン化価、Bはアセチル化前のケン化価を表す。

【0223】二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用いる現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造(たとえば表面凹凸性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉砕、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【0224】上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に樹脂粉体とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0225】キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリアミド、ポ

(39)

特開2002-372806

リビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂などが挙げられる。これらは単独或は複数で用いられる。

【0226】キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁気的に飽和させた後の79.58kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さ(σ 1000)は30乃至300emu/cm³であることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm³であることがよい。300emu/cm³より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm³未満であると、磁気的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0227】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2質量%~15質量%、好ましくは4質量%~13質量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0228】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0229】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図3に示すような現像手段37を用いて画像形成方法に適用することができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電像保持体(例えば、感光体ドラム)33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)31と感光体ドラム33の距離(S-D間距離)Bは100~1000 μ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μ mより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μ mを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。トナー41は、逐次現像器へ供給され、攪拌手段35及び36でキャリアと混合され、固定磁石34を内包している現像スリーブ42まで搬送される。

【0230】交番電界のピーク間の電圧は500~5000Vが好ましく、周波数は500~10000Hz、好ましくは500~3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0231】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(Vback)を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbac

kは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0232】コントラスト電位としては、十分画像濃度が得るように200V~500Vが好ましく用いられる。

【0233】周波数が500Hzにより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0234】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ31上の磁気ブラシの感光体ドラム33との接触幅(現像ニップC)を好ましくは3~8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックアップが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材32と現像スリーブ31との距離Aを調整したり、現像スリーブ31と感光体ドラム33との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0235】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明のトナーを用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0236】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が発揮できる。

【0237】静電像保持体33上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段43により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ46及び加圧ローラ45を有する加熱加圧定着手段によって定着され、転写材に定着画像が形成される。静電像保持体33上の転写残トナーは、クリーニングブレードの如きクリーニング手段44で静電像保持体33から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電像保持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長年にわたって維持し得る。

【0238】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われるこ

(40)

特開2002-372806

とで引き締まった画像を呈することができる。

【0239】マルチカラー又はフルカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図4を参照しながら説明する。

【0240】図4に示されるカラー電子写真装置は、装置本体の右側から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系1と、装置本体の略中央に、上記転写材搬送系1を構成している転写ドラム315に近接してもうけられている潜像形成部11と、上記潜像形成部11と近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）111とに大別される。

【0241】上記転写材搬送系1は、以下の様な構成となっている。上記装置本体の右壁（図4右側）に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ302及び303が一部機外に突出して配設されている。該トレイ302及び303の略直上部には給紙ローラ304及び305が配設され、これら給紙用ローラ304及び305と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム305とを連係するように、給紙用ローラ306及び給紙ガイド307及び308が設けられている。上記転写ドラム315の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラ309、グリッパ310、転写材分離用帯電器311、分離爪312が順次配設されている。

【0242】上記転写ドラム315の内周側には転写帯電器313、転写材分離用帯電器314が配設されている。転写ドラム315の転写材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム315の右側上部には上記分離爪312と近接して搬送ベルト手段316が配設され、該搬送ベルト手段316の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置318が配設されている。該定着装置318よりもさらに搬送方向後流には装置本体301の外へと延在し、装置本体301に対して着脱自在な排出用トレイ317が配設されている。

【0243】次に、上記潜像形成部11の構成を説明する。図4矢印方向に回転自在な潜像担持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）319が、外周面を上記転写ドラム315の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム319の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム319の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器320、クリーニング手段321及び一次帯電器323が順次配設され、さらに上記感光ドラム319の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき像露光手段324、及びミラーのごとき像露光反射手段325が配設されている。

【0244】上記回転式現像装置111の構成は以下の

ごとくである。上記感光ドラム319の外周面と対向する位置に、回転自在な電体（以下「回転体」という）326が配設され、該回転体326中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光体ドラム319の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置327Y、マゼンタ現像装置327M、シアン現像装置327C及びブラック現像装置327BKを有する。

10 【0245】上記したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム319が図4矢印方向に回転すると、該感光ドラム319は一次帯電器323によって帯電される。図4の装置においては、感光ドラム319の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130~250mm/sec）である。一次帯電器323による感光体ドラム319に対する帯電が行われると、原稿328のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eによる画像露光が行われ、感光ドラム319上に静電潜像が形成され、

20 回転体326の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置327Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0246】給紙ガイド307、給紙ローラ306、給紙ガイド308を経由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ310により保持され、当接用ローラ309と該当接用ローラ309と対向している電極とによって静電的に転写ドラム315に巻き付けられる。転写ドラム315は、感光ドラム319と同期して図4矢印方向に回転しており、イエロー現像装置327Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム319の外周面と上記転写ドラム315の外周面とが当接している部位にて転写帯電器313によって転写材上に転写される。転写ドラム315はそのまま回転を継続し、次の色（図4においてはマゼンタ）の転写に備える。

40 【0247】感光ドラム319は、上記除電用帯電器320により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段321によってクリーニングされた後、再び一次帯電器323によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム319上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置327Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続き、上述したごときプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色顔面画像は各帯電器322及び314により除電され、上記グリッパ310による転写材の保持が解除され

(41)

特開2002-372806

ると共に、鼓転写材は、分離爪312によって転写ドラム315より分離され、搬送ベルト316で定着装置318に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が転写材の一方の面に形成される。

【0248】次に、図5を参照しながら、他の画像形成方法を説明する。

【0249】図5に示す装置システムにおいて、現像器74-1、74-2、74-3、74-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方式によって感光体71に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体71上に形成される。感光体71はa-Se、Cds、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体71は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0250】感光体71としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0251】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0252】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0253】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体71とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0254】帯電ローラ72は、中心の芯金72bとその外周を形成した導電性弾性層72aとを基本構成とするものである。帯電ローラ72は、感光体71面に押圧力をもって圧接され、感光体71の回転に伴い従動回転する。

【0255】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が4.9~49.0N/m(5~50.0g/cm)で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧=0.5~5kVp-p、交流周波数=50Hz~5kHz、直流電圧=±0.2~±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2~±5kVである。

【0256】この他の帯電手段としては、帯電ブレード

を用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0257】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)などが適用可能である。

10 【0258】感光体上のトナー像は、電圧(例えば、±0.1~±5kV)が印加されている中間転写体5に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレード78を有するクリーニング手段79でクリーニングされる。

【0259】中間転写体75は、パイプ状の導電性芯金75bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層75aからなる。芯金75bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

20 【0260】中抵抗の弾性体層75aは、シリコーンゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM(エチレンプロピレンジエンの3元共重合体)などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化すず、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値(体積抵抗率)を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0261】中間転写体75は感光体71に対して並行に軸受けさせて感光体71の下面部に接触させて配設しており、感光体71と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

30 【0262】感光体71の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体71と中間転写体75とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体75に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体75の外周に対して順次に中間転写されていく。

【0263】必要により、着脱自在なクリーニング手段80により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体75の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段80は、中間転写体表面から離される。

40 【0264】中間転写体75に対して並行に軸受けさせて中間転写体75の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段77は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体75と同じ周速度で矢印の時針方向に回転する。転写手段77は直接中間転写体75と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体75と転写手段77との間に接触するように配設されても良い。

50 【0265】転写ローラの場合、中心の芯金77bとその外周を形成した導電性弾性層77aとを基本構成とす

(42)

特開2002-372806

るものである。

【0266】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0267】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10〜40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41〜80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0268】転写手段77は中間転写体75と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材76は中間転写体75と転写手段77との間に搬送されると同時に転写手段77にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体75上のトナー像が転写材76の表面側に転写される。

【0269】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が4.9〜490N/m(5〜500g/cm)で、直流電圧が±0.2〜±10kVである。

【0270】例えば、転写ローラの導電性弾性層77bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレンジエン系三元共重合体(EPM)等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金77aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2〜±10kVが好ましい。

【0271】次に転写材76は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器81へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0272】次に、一成分系現像方法について説明する。本発明のトナーは磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法の如き一成分現像方法に適用し得る。磁性一成分現像方法について、図6を参照しながら説明する。

【0273】図6において、現像スリーブ83の略右半

周面はトナー容器84内のトナー溜りに常時接触している、その現像スリーブ83面近傍のトナーTが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段85の磁力及び／又は静電気力により付着保持される。現像スリーブ83が回転駆動されるとそのスリーブ面の磁性トナー層が規制部材86の位置を通過する過程で各部略均一厚さの薄層磁性トナーT1として形成される。磁性トナーの帯電は主として現像スリーブ83の回転に伴うスリーブ面との摩擦接触によりなされ、現像スリーブ83上の上記磁性トナー薄層面は現像スリーブ83の回転に伴ない潜像保持体87側へ回転し、潜像保持体87と現像スリーブ83の最接近部である現像領域部Aを通過する。この通過過程で現像スリーブ83面側の磁性トナー薄層の磁性トナーがバイアス印加手段96により潜像保持体87と現像スリーブ83間に印加した直流と交流電圧による直流と交流電界により飛翔し、現像領域部Aの潜像保持体87面と、現像スリーブ83面との間(間隙 α)を往復運動する。最終的には現像スリーブ83側の磁性トナーが潜像保持体87面の表面に潜像の電位パターンに応じて選択的に移行付着してトナー像T2が順次に形成される。

【0274】現像領域部Aを通過して、磁性トナーが選択的に消費された現像スリーブ面はトナー容器84のトナー溜りへ再回転することにより磁性トナーの再供給を受け、現像領域部Aへ現像スリーブ83の磁性トナー薄層T1面が移送され、繰り返し現像工程が行われる。

【0275】図6において用いられるトナー薄層化手段としての規制部材86は、スリーブと一定の間隙をおいて配置される金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミック製のローラを用いても良い。

【0276】さらにトナー薄層化規制部材として現像スリーブ(トナー担持体)表面に弾性力で当接する弾性ブレード(例えば、図7の80)、弾性ローラを用いても良い。

【0277】弾性ブレード又は、弾性ローラを形成する材料としては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート(PEET)の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。それらの複合体であっても良い。好ましくは、スリーブ当接部分はゴム弾性体あるいは樹脂弾性体が良い。

【0278】弾性ブレードを使用する場合の例を図7に示す。

【0279】弾性ブレード80上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側を弾性ブレード80の弾性に抗して現像スリーブ89の順方向或いは逆方向にたわめ状態にして弾性ブレード80の内面側(逆方向の場合には外面側)を現像スリーブ89の表面に適度

50

(43)

特開2002-372806

の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対してもより安定に薄く、緻密なトナー層が得られる。

【0280】弾性ブレードを使用する場合、スリーブ、ブレード表面にトナーが融着し易いが、本発明トナーは離型性に優れた摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0281】磁性一成分現像方法の場合、ブレード20とスリーブ19との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、0.1kg/m以上、好ましくは0.3~2.5kg/m、更に好ましくは0.5~1.2kg/mが好ましい。

【0282】潜像保持体88と現像スリーブ89との間隙 α は、例えば50~500 μ mに設定される。

【0283】現像スリーブ89上の磁性トナー層の厚さは、潜像保持体88と現像スリーブ89との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合により磁性トナー層を構成する磁性トナーの多数の穂のうち、一部は潜像保持体88に接する程度に磁性トナー層の厚さを規制してもよい。

【0284】現像スリーブ89は、潜像保持体88に対し、100~200%の周速で回転される。バイアス印加手段86による交番バイアス電圧は、ピークトゥピークで0.1kV以上、好ましくは0.2~3.0kV、更に好ましくは0.3~2.0kVで用いるのが良い。交番バイアス周波数は、0.5~5.0kHz、好ましくは1/0~3.0kHz、更に好ましくは1.5~3.0kHzで用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0285】次に非磁性一成分現像を行なう場合の現像方法の一例を図8を参照しながら説明する。95は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。94は現像スリーブであり、アルミニウムあるいはステンレスの如き非磁性スリーブからなる。

【0286】現像スリーブ94はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズの如き球形粒子を吹きつけて均一に粗したものを、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。

【0287】トナーTはホッパー91に貯蔵されており、トナー塗布ローラ92によって現像スリーブ(トナー担持体)94上へ供給される。トナー塗布ローラ92として、多孔質弾性体(例えば軟質ポリウレタンフォーム等)の発泡材より成るローラが好ましく用いられる。該ローラを現像スリーブ94に対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ9

4上へのトナー供給と共に、現像スリーブ94上の現像後のトナー(未現像トナー)のはぎ取りをも行う。この際、トナー塗布ローラ92の現像スリーブ94への当接幅(nlp幅)は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0~10.0mmが好ましく、4.0~6.0mmがより好ましい。トナーに対しストレスが付与され、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ94、トナー塗布ローラ92へトナーの融着、固着が生じやすくなるが、本発明トナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているため、図9に示す現像器においても好ましく用いられる。また、トナー塗布ローラ92のかわりに、ナイロン、レーヨンの如き樹脂繊維より成るブラシローラを用いてもよい。図9に示す現像方法は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。

【0288】現像スリーブ94上に供給されたトナーは規制部材93によって薄層かつ均一に塗布される。トナー規制部材93は、弾性ブレード又は弾性ローラで現像スリーブ94表面にトナーを圧接塗布する方法は特に好ましい。弾性ブレード又は弾性ローラは、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。規制部材93は、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなどが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き有機樹脂層を規制部材93に設けても良い。

【0289】該弾性ブレード又は弾性ローラと現像スリーブ94との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として0.1~2.5kg/m、好ましくは0.5~1.2kg/mが有効であり、当接圧力を0.1~2.5kg/mに調整することで、トナーの凝集を効果的にほぐすことが可能になり、またトナーの摩擦帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0290】ブレードにより現像スリーブ94上にトナーを薄層コートする系においては、特に非磁性一成分現像方法においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ94は潜像保持体95に対し、100~300%の周速で回転される。好ましくは120~250%の周速で回転される。

【0291】現像スリーブ94上のトナー層の厚さを現像スリーブ94と潜像保持体95との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電界を形成することが好ましい。バイアス電源96により現像スリーブ94に交番電場または交番電場を直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ94上から潜像保持体95上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0292】また、本発明は、感光体表面に離型性を付

(44)

特開2002-372806

与することが好ましく、感光体表面の水に対する接触角は85度以上であることが好ましい。より好ましくは感光体表面の水に対する接触角は90度以上である。

【0293】感光体表面が高い接触角を有することは、感光体表面が高い離型性を有することを示し、この効果により、転写残余のトナー量を著しく減少させることができ、クリーニング工程での負荷を大幅に低減し、クリーニング不良の発生をより確実に防止することができる。

【0294】さらに、感光体表面が高い離型性を有することにより、転写残余のトナー量を著しく減少させることができ、転写残トナーによる遮光がほとんどなくネガゴースト画像を本質的に防止できると共に現像時に転写残トナーの現像域での回収効率も向上し、ポジゴースト画像を防止する。

【0295】ここで、ゴースト画像の発生メカニズムを説明する。

【0296】転写残トナーによる遮光が特に問題となるのは、一枚の転写材に対し感光体表面が繰り返し使用される場合、つまり感光体一周分の長さが転写材の進行方向長さよりも短い場合、転写残トナーが感光体上に存在する状態で帯電、露光及び現像をしなければならないため、転写残トナーの存在する感光体表面部での電位が充分落ちきらず現像コントラストが不十分になるため反転現像については周囲よりも濃度が低い、ネガゴーストとして画像上に現れる。

【0297】一方、現像時に転写残トナーのクリーニング効果が不十分であれば、転写残トナーの存在する感光体表面上に、トナーが現像されるため周囲よりも濃度が高く、ポジゴーストが発生する。

【0298】本発明の構成にて、上記説明のゴースト画像を本質的に防止できる。

【0299】本発明の画像形成方法において、感光体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に有効である。例えば、(i)セレン、アモルファスシリコンの如き無機感光体の上に、樹脂を主体とした保護膜を設ける場合；(ii)機能分離型有機感光体の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂を有する表面層をもつ場合；

(iii)さらにその上に上記のような保護層を設ける場合がある。このような表面層に離型性を付与する手段としては、

①膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、

②撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、

③高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、が挙げられる。①としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基を導入することにより達成する。

②としては、界面活性剤を添加剤として添加すればよい。③としては、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン及びフッ化カーボンの如きフッ素原子を含む化

合物を用いることが挙げられる。

【0300】これらの手段によって感光体表面の水に対する接触角を85度以上とすることができる。感光体表面の水に対する接触角が85度未満では耐久によるトナーおよびトナー担持体の劣化が生じやすい。

【0301】この中でも特にポリ4フッ化エチレンやポリフッ化ビニリデンの如き含フッ素樹脂が好適である。本発明においては、③の粉体として含フッ素樹脂を離型性粉体として用いた場合には、最表面層への分散が好適である。

【0302】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最表面層に該粉体を分散させれば良い。

【0303】該粉体の表面層への添加量は、表面層総質量に対して、1～60質量%、さらには2～50質量%が好ましい。1質量%より少ないと転写残余のトナーが充分に減少せず、転写残トナーのクリーニング効率も充分でなく、ゴースト防止効果が不十分であり、60質量%を超えると膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下したりするため、好ましくない。該粉体の粒径については、画質の面から、1μm以下、好ましくは0.5μm以下が望ましい。1μmより大きいと入射光の散乱によりラインの切れが悪くなり実用に耐えない。

【0304】本発明は、帯電手段が帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法の場合に特に効果的である。すなわち、クリーニングの後の残トナーが多いと、それが後工程である直接帯電部材に付着してしまい、帯電不良を引き起こす。従って、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電に比べて、残トナーの量はより少なく、付着し離くする必要がある。

【0305】本発明に用いられる感光体の好ましい様態のひとつを以下に説明する。

【0306】導電性基体としては、アルミニウム又はステンレスの如き金属；アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含有させた紙又はプラスチック；導電性ポリマーを有するプラスチック；の円筒状シリンドラ及びフィルムが用いられる。

【0307】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、施工性改良、基体の保護、基体上に欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良及び感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。

【0308】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重

(45)

特開2002-372806

合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン又は酸化アルミニウムの材料によって形成される。下引き層の膜厚は通常0.1~10 μ m、好ましくは0.1~3 μ mが良い。

【0309】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素又はセレンや非晶質シリコンの如き無機物質の電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工する、あるいは蒸着により形成する。なかでもフタロシアニン系顔料が感光体感度を本発明に適合する感度に調整するうえで好ましい。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80質量%以下、好ましくは0~40質量%であることが良い。電荷発生層の膜厚は5 μ m以下、特に0.05~2 μ mが好ましい。

【0310】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5~40 μ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレンの如き多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；ステリル化合物；セレン；セレンテルル；非晶質シリコン；硫黄カドニウムが挙げられる。

【0311】これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0312】表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0313】保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属又は金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ又は酸化ジルコニウムの超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に粒子を分散させる

場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、保護層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては0.5 μ m以下であることが好ましい。保護層中での含有量は、保護層総質量に対して2~90質量%が好ましく、5~80質量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1~10 μ mが好ましく、1~7 μ mがより好ましい。

【0314】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透（ディッピング）コーティングすることによって行うことができる。

【0315】本発明に用いられる好ましい現像工程の条件としては、現像剤と感光体表面が接触しているということと、反転現像方法を用いるということである。二成分磁気ブラシ現像方法を用いる場合は、そのキャリアとして、フェライト、マグネタイト、鉄粉あるいは、それらをアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等でコーティングしたものが用いられる。このとき、現像時あるいは現像前後の空白時には、直流あるいは交流成分のバイアスを印加し、現像と感光体上の残余のトナーを回収できるような電位に制御される。このとき直流成分は、明部電位と暗部電位の間に位置する。

【0316】一成分現像剤の場合、トナー担持体して弾性ローラを用い、弾性ローラ表面にトナーをコーティングして形成したトナー層を感光体表面と接触させる方法も用いられる。このとき、トナーは磁性又は非磁性のいずれであっても良く、トナー層と感光体表面が接触していることが重要となる。トナー担持体は実質的に感光体表面と接触しているが、これは、トナー担持体からトナー層を除いたときに該トナー担持体が感光体表面と接触しているということを意味する。このとき、トナー層を介して、感光体表面と感光体表面に対向する弾性ローラとの間に働く電界によってエッジ効果のない画像を得るためには、弾性ローラ表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面との間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラの感光体表面に対向する外面側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ、あるいは、絶縁性スリーブの感光体表面に対向しない内面側に導電層を設けた構成も可能である。トナー担持体として剛体ローラを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルなものとした構成も可能である。トナー担持体として現像ローラ29の電気抵抗としては10²~10⁹ Ω の範囲が好ましい。

【0317】現像ローラの電気抵抗は、以下の方法で測定する。すなわち、図25に示すように直径16mmのアルミローラ131と現像ローラ132を当接荷重4.

9N(500g)で当接させ、該アルミローラ131を2rpsで回転させる。次に現像ローラ132に $V_1=400V$ の直流電圧を印加する。アース側に可変抵抗Rを配置し、現像ローラ132に応じて該可変抵抗Rの抵抗値を調整しながらその両端の電圧 V_2 を測定し、電流値を算出することにより現像ローラ132の電気抵抗を算出する。

【0318】一成分接触現像法を用いた場合そのトナーを担持する現像ローラ表面は、感光体表面の移動方向と同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合感光体の周速に対して、周速比で100%よりも速いことが望ましい。100%以下であると、画像品質が悪い。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対してトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は極く落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しの繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。具体的には、トナー担持体表面の移動速度が感光体表面の移動速度に対し、1.05~3.0倍の速度であることが好ましい。

【0319】以下、本発明の画像形成方法に適用可能な転写工程について具体的に説明する。

【0320】転写工程においては、感光体表面に転写材を介して転写手段を当接させながらトナー画像を転写材に静電転写する接触転写方式を用いることが好ましい。転写手段の感光体表面に対する当接圧力としては、好ましくは線圧2.9N/m(3g/cm)以上であることが良く、より好ましくは9.8~490N/m(10~500g/cm)であることが良い。当接圧力としての線圧が2.9N/m(3g/cm)未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。当接圧力が高すぎる場合には、感光体表面の劣化やトナーの付着を招き、結果として、感光体表面へのトナー融着を生じるようになる。

【0321】接触転写工程における転写手段としては、転写ローラあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラは少なくとも芯金と芯金を被覆する導電性弾性層を有し、導電性弾性層はカーボンの如き導電性微粒子を分散させたウレタンやEPDMの如き体積抵抗 $10^6\sim10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の弾性体で作られている。

【0322】本発明は、感光体の表面が有機化合物である様な画像形成装置において特に有効に用いられる。即ち、有機化合物が感光体の表面層を形成している場合には、無機材料を用いた他の感光体よりもトナー粒子に含まれる結着樹脂との接着力が高いことから、転写性がより低下する傾向にあるという技術課題を有している。従って、本発明で用いるトナーによる高い転写性による効果は、より顕著となる。

【0323】本発明に係わる感光体の表面物質としては、たとえばシリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレ

ン塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることはなく他のモノマーあるいは前述の結着樹脂間での共重合体およびブレンド体等も使用することができる。

【0324】本発明においては、直径が50mm以下の小径のドラム状の感光体を有する画像形成装置に対し特に有効に用いられる。即ち、小径の感光体ドラムの場合には、同一の線圧での接触部材の当接部における圧力の集中が起こりやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、本発明は、当接部での曲率半径が25mm以下の感光体ベルトを用いた画像形成装置に対しても有効である。

【0325】さらに本発明においては、トナーに高い帯電付与を行なうため現像に際して、トナーの総帯電量をコントロールすることが望ましい。そのため、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び/又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0326】帯電方法としては、コロトロンあるいはスコロトロンと呼ばれる公知のコロナ帯電方法が用いられるほか、ピン電極を用いた方法も使用できる。巧に感光体表面に帯電部材を当接させて帯電を行なう接触帯電法も同様に使用できる。

【0327】本発明においては、帯電手段が帯電部材を感光体表面に当接させる接触帯電法の場合に特に効果的である。すなわち、帯電手段が感光体表面に接することのない非接触コロナ放電に比べて、接触帯電法は感光体表面の劣化を生じ易く、耐久性の観点から転写性の低下による転写残トナーの増加がクリーニング性に厳しい方向にあるという技術課題を有している。従って、本発明で用いる高い転写性による効果は、より顕著となる。

【0328】接触帯電部材として帯電ローラを用いたときの好ましいプロセス条件としては、帯電ローラの当接圧が4.9~490N/m(5~500g/cm)、より好ましくは、9.8~392N/m(10~400g/cm)であり、さらに、転写残トナーの極性を感光体帯電極性と同一極性に揃え、現像時の回収を容易にするため、直流電圧の印加がよいが、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、 $2\times V_{th}(V)$

【V_{th}：直流印加における放電開始電圧(V)】未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重ねることが好ましい。

【0329】その他の接触帯電部材としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0330】接触帯電部材としては、ローラまたはブレードの場合は、導電性基体として、鉄、銅、ステンレスの如き導電性金属；カーボン分散樹脂；金属あるいは金

(47)

特開2002-372806

属酸化物分散樹脂が用いられる。ブレードの場合には、その形状としては棒状、板状が使用できる。弾性ローラの構成としては、導電性基体上に弾性層、導電層及び抵抗層を設けたものが用いられる。

【0331】弾性層としては、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム及びブチルゴムの如きゴム又はゴムの発泡体であるスポンジ、ステレン-ブタジエン-サモプラスチックエラストマー、ポリウレタン系サモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサモプラスチックエラストマーの如きサモプラスチックエラストマーで形成することができる。

【0332】導電層は、体積抵抗率が好ましくは、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^1 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。導電層としては、例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂、導電性樹脂等が用いられる。具体例としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅、及び鉄の如き導電性金属の蒸着膜；カーボン、アルミニウム、ニッケル及び酸化チタンの如き導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体及びポリメタクリル酸メチルの如き樹脂中に分散した導電性粒子分散樹脂；4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン及びポリエチレンイミンの如き導電性樹脂が挙げられる。

【0333】抵抗層は、体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の層であることが良い。抵抗層としては、半導性樹脂又は導電性粒子分散絶縁樹脂を用いることができる。半導性樹脂としては、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン又はカゼインが用いられる。導電性粒子分散樹脂としては、例えば、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタンの如きの導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチルの如き絶縁性樹脂中に少量分散したものが挙げられる。

【0334】接触帯電部材としての導電性ブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものが用いられる。繊維としては、一般に知られている繊維が使用可能であり、例えばナイロン、アクリル、レーヨン、ポリカーボネート又はポリエステルが挙げられる。導電材としては、一般に知られている導電材が使用可能であり、例えば、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、金及び銀の如き導電性金属；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタンの如き導電性金属の酸化物；又はカーボンブラックの如き導電粉が挙げられる。なおこれら導電材は必要に応じて疎水化、抵抗調整の目的で表面処理が施されていてもよい。使用に

際しては、繊維との分散性や生産性を考慮して選択して用いる。

【0335】導電性ブラシの形状としては、繊維の太さが $1 \sim 20$ デニール（繊維径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度）、ブラシの繊維の長さは $1 \sim 15 \text{mm}$ 、ブラシ密度は1平方インチ当たり1万 ~ 30 万本（1平方メートル当たり $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本程度）のものが好ましく用いられる。

【0336】本発明6の画像形成方法を添付図面を参照しながら説明する。

【0337】図22は、本発明6の画像形成方法の実施例の一例として、クリーニングブレードの如きクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカートリッジを有する画像形成装置を模式的に示した図である。

【0338】接触帯電手段である帯電ローラ31により感光体36を帯電し、レーザー光40で画像部分を露光して静電潜像を形成する。現像器32に収納されているトナー30をトナー塗布ローラ35及び塗布ブレード33によりトナー担持体34上に塗布し、トナー担持体34上のトナー層を感光体36の表面に接触させて感光体36上の静電潜像を反転現像法により現像し、トナー画像を感光体36上に形成する。トナー担持体34にはバイアス印加手段41により少なくとも直流バイアスが印加される。感光体36上のトナー画像は搬送されてくる転写材としての記録材38上へ、バイアス印加手段42によりバイアスが印加されている転写手段である転写ローラ37により転写され、記録材上に転写されたトナー画像は、加熱ローラと加圧ローラとを有する加熱加圧定着手段43により定着される。

【0339】転写工程後の感光体36上の転写残トナーは、ブレードクリーニング手段の如きクリーニング部材によるクリーニング工程を経ることなく、帯電ローラ31の所まで搬送される。転写残トナーを有する感光体36は、再度、帯電ローラ31で帯電され、帯電後にレーザー光40の露光により静電潜像が形成される。転写残トナーを有する感光体36は、トナー担持体34上のトナーによる静電潜像の現像とともに、転写残トナーのトナー担持体34への回収がおこなわれる。現像同時クリーニング工程後の感光体36上のトナー画像は、搬送されてくる記録材38上に転写ローラ37により転写される。転写工程後の感光体36は、帯電ローラ31により再度帯電され、以後同様な工程が繰り返し実施される。

【0340】反転現像方法において、現像同時クリーニングを実施するための好ましい現像条件としては、感光体表面の暗部電位（ V_d ）と明部電位（ V_l ）とトナー担持体に印加される直流バイアス（ V_{DC} ）とが、 $|V_d - V_{DC}| > |V_l - V_{DC}|$ の関係を満足するように設定するのが良い。より好ましくは、 $|V_d - V_{DC}|$ の値が|

(48)

特開2002-372806

$V_1 - V_{DC}$ の値よりも10V以上大きい方がよい。

【0341】図15は、トナー担持体としての現像スリーブに対するトナーの供給に加えて、現像スリーブからの現像に寄与したトナーのはぎ取りをより円滑に行うことのできる画像形成装置の他の例を示す。

【0342】図15において、1は感光ドラムで、その周囲に接触帯電手段である一次帯電ローラ2、現像手段である現像器8、接触転写手段である転写帯電ローラ21、レジスタローラ19が設けられている。そして感光ドラム1は一次帯電ローラ2によって例えば700Vに帯電される。バイアス印加手段5による印加電圧は直流電圧が例えば1350Vである。そして、レーザー発生装置6によりレーザー光7を感光ドラム1に照射することによって露光され、デジタルな静電潜像が形成される。感光ドラム1上の静電潜像は現像器8によって非磁性一成分トナー15で現像され、転写材としての記録材20を介して感光ドラム1に、当接されたバイアス印加手段24でバイアス電圧が印加されている転写ローラ21により記録材20上へ転写される。トナー画像26をのせた記録材20は搬送ベルト25により加熱ローラ28及び加圧ローラ29を有する加熱加圧定着器27へ運ばれ記録材20上に定着される。

【0343】帯電ローラ2は、中心の芯金4とその外周を形成した導電性弾性層3とを基本構成とするものである。

【0344】現像器8は図19に示すように感光ドラム1にトナー担持体としての現像スリーブ9上のトナー層が接触し、バイアス印加手段18でバイアスが印加されている芯金10及び弾性層11を有する弾性ローラ9からなるトナー担持体としての現像スリーブが配設される。現像器8内にはバイアス印加手段17でバイアスが印加されている芯金13と弾性層14を有するトナー塗布ローラ13が配設されている。現像スリーブ9に付着して搬送されるトナー量を規制する部材として、トナー規制ブレード16が配設されトナー規制ブレード16の現像スリーブ9に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量(トナー層厚)が制御される。現像領域では、現像スリーブ9に少なくとも直流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナー層は、感光ドラム1表面に接触し、静電潜像に応じて感光ドラム1上に転移してトナー画像を形成する。

【0345】現像同時クリーニングを実施するためには、感光ドラム1の明部電位が0~250Vであり、暗部電位が300~1000Vである場合に、バイアス印加手段17により印加される供給バイアス電圧が100~900Vであり、バイアス印加手段18により印加される現像バイアス電圧が100~900Vであることが好ましい。さらに、バイアス印加手段17により印加される供給バイアス電圧は、バイアス印加手段18により印加される現像バイアス電圧よりも絶対値で10~40

0V大きい方が、非磁性トナー15の現像スリーブ9への供給及び非磁性トナーの現像スリーブ9からののはぎ取りが円滑におこなわれるので好ましい。

【0346】現像スリーブ9の回転方向に対して、トナー塗布ローラ12は、矢印で示す通りお互いの表面がカウンタ方向に移動する(回転方向は同方向)ことが、非磁性トナーの供給及びのはぎ取りの点で好ましい。

【0347】上記の図15で示す画像形成装置においては、中間転写体を用いず像担持体上に形成されたトナー画像を直接記録材に転写するタイプの画像形成方法を採用するものである。

【0348】次に、像担持体上に形成されたトナー画像を転写材としての中間転写体に第1の転写を行ない、中間転写体上に転写されたトナー画像を記録材に第2の転写を行なう画像形成方法について、図18に示す画像形成装置を用いて説明する。

【0349】図18において、像担持体としての感光体ドラム51に対抗し接触回転する帯電ローラ52により感光体ドラム51上に表面電位を持たせ露光手段53により静電潜像を形成する。静電潜像は一成分接触現像方式の現像器54、55、56、57によりマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーの4色のトナーによって現像され、フルカラーのトナー画像が形成される。現像時には、各現像器54、55、56及び57のいずれか1つが移動することにより、感光体ドラム51の表面に現像器のトナー担持体が当接して現像が行なわれ、現像後に再度元の位置に現像器が移動することにより、感光体ドラム51の表面からトナー担持体が離間する。この動作が各現像器ごとに4回くり返される。該トナー画像は一色毎に中間転写材58上に転写され、複数回繰り返されることにより、多重トナー像が形成される。

【0350】中間転写体58はドラム状のものが用いられ、外周面に保持部材を張設したもの、基材上に導電付与部材、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、炭化硅素又は酸化チタン等を十分分散させた弾性層(例えばニトリルブタジエンラバー)を有するものが用いられる。ベルト状の中間転写体を用いても良い。

【0351】中間転写体58は、支持部材59の表面に形成した硬度が10~50度(JIS K-6301)の弾性層60を有するドラム状のものや、転写ベルトの場合では転写材(記録材)への転写部でこの硬度を有する弾性層60を持つ支持部材で構成されていることが好ましい。

【0352】感光体ドラム51から中間転写体58への転写は、電源66より中間転写体58の支持部材としての芯金59上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー画像の転写が行なわれる。保持部材又はベルトの背面からのコロナ放電やローラ帯電を利用しても良

い。

(49)

特開2002-372806

【0353】中間転写体58上の多重トナー画像は、転写手段61により記録材S上に一括転写される。転写手段はコロナ帯電器や転写ローラ、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0354】トナー画像を有する記録材Sは、加熱体67を内部に有する定着部材としての定着ローラ68とこの定着ローラ68と圧接する加圧ローラ69とを有する加熱定着装置70の定着ローラ68と加圧ローラ69との当接ニップ部を、記録材Sが通過することにより、記録材Sにトナー画像の定着が行なわれる。

【0355】本発明で用いられるカーボンブラックを含有しているトナーは、ブラックトナーとして上記の画像形成装置の現像器54、55、56及び57から選択される1つの現像器に用いられ、残りの3つの現像器には、3色の有彩色のカラートナーが用いられるものである。そして本発明で用いるブラックトナーは、有彩色のカラートナーとを組み合わせてカラー画像又はフルカラー画像の形成に或いはブラックトナーのみによりモノクロ画像の形成に用いられるものである。

【0356】図18における画像形成装置においては、現像器54が現像可能な位置まで移動して現像が行なわれ、現像されたトナー画像が中間転写体58に転写され、この第1の転写後に感光体ドラム51の表面上に残存するトナーは、現像器54で回収クリーニングされる。感光ドラム51の表面上に残存するトナーが現像器54で回収されると、現像器54が移動して元の位置にもどり、次に現像器55が現像可能な位置まで移動して以降現像器54と同様に作動し、現像器55及び56についても順次同様に作用するものである。65は、第2の転写後に中間転写体58の表面上に残存するトナーを除去するためのクリーニング部材64を有するクリーナー（第2のクリーニング手段）である。

【0357】二成分接触現像法を用いた画像形成方法について、図20及び21を用いて説明する。

【0358】図20は、後述する実施例で用いた、本発明6の画像形成方法の実施例の一例として用いた、磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を使用する現像器を用いた画像形成装置を模式的に示した図で説明する。

【0359】図20において、感光体72の帯電手段である帯電ブラシローラ75（ナイロン繊維にカーボンブラックを分散させて抵抗調整された、繊維の太さが6デニール、ブラシの繊維の長さは3mm、ブラシ密度は1平方インチ当たり10万本、感光体回転と逆方向に周速120%で回転）を感光体72と接触させてバイアス印加して帯電し、レーザー光による露光76（600dp1、2値）により、感光体72に静電荷潜像を形成する。現像器85の現像剤担持体71上のトナーと磁性キャリアとを有する二成分系現像剤で形成された磁気ブラシを感光体72と接触させて、反転現像法により感光体72の静電荷潜像を現像してトナー画像を形成する。

【0360】現像剤担持体71には、バイアス印加手段により少なくとも直流バイアスが印加される（直流成分として現像コントラストが500Vとなるように設定、交流成分としては1.8kVを印加）。

【0361】感光体72上のトナー画像は、搬送されてくる転写材としての記録材74へ、転写手段である転写コロナ帯電器73（感光体72とは非接触）により転写され、記録材74上のトナー画像は、ヒータ78を内包する加熱ローラ77と加圧ローラ79とを有する加熱加圧定着手段により記録材74に定着される。転写工程後の感光体72上の転写残トナーは、クリーニング工程を経由することはない。イレース露光81により除電された感光体72は、再度帯電ブラシローラ75で帯電され、露光76により静電荷潜像を形成する。転写残トナーを有する感光体72は、現像剤担持体71上の磁気ブラシによる静電荷潜像の現像とともに、転写残トナーの現像剤担持体71への回収がおこなわれる。現像同時クリーニング工程後の感光体72上のトナー画像は、搬送されてくる記録材74上へ転写コロナ帯電器73により転写され、転写工程後の感光体72は、イレース露光81で除電され、帯電ブラシローラ75で再度帯電され、以後同様な工程が繰り返して実施される。

【0362】図21に、図20の現像部の拡大図を示す。図21において、感光体72と、現像剤担持体71上の二成分系現像剤90で形成されている磁気ブラシと接触している。

【0363】現像剤担持体71は、例えばアルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で構成されている。現像剤担持体71は現像器85の左下方壁に容器長手方向に形成した横長開口に右端半周面を現像器85内へ突入させ、左端半周面を容器外へ露出させて回転自在に軸受けさせて横設しており、矢印方向に回転駆動される。

【0364】現像剤担持体71内に挿入し図示の位置姿勢に位置決め保持した固定磁界発生手段としての固定の永久磁石（マグネット）であり、現像剤担持体71が回転駆動されてもこの磁石94は図示の位置・姿勢にそのまま固定保持される。この磁石94はN極の磁極92、95及び96を有し、S極の磁極91及び93の5磁極を有する。磁石94は永久磁石に代えて電磁石を配設してもよい。

【0365】83は現像剤担持体71を配設した現像剤供給器開口の上縁側に、基部を容器側壁に固定した現像剤規制部材としての非磁性ブレードであり、例えばSUS316を横断断面図の如くL字形に曲げ加工したものである。

【0366】84は非磁性ブレード（現像剤規制部材）83の下面側に上面を接触させ前端面を現像剤案内面とした磁性キャリア限定部材である。非磁性ブレード83及び磁性キャリア返し部材84などによって構成される部分が規制部である。

(50)

特開2002-372806

【0367】90はトナー及び磁性キャリアを有する現像剤層である。86は非磁性トナーである。

【0368】97はトナー濃度検出センサー（不図示）によって得られる出力に応じて作動するトナー補給ローラである。センサーとしては、現像剤の体積検知方式、圧電素子、インダクタンス変化検知素子、交番バイアスを利用したアンテナ方式、光学濃度を検知する方式を利用することができる。該ローラの回転または停止によって非磁性トナー86の補給を行う。トナー86が補給されたフレッシュな現像剤は現像剤搬送ローラ87によって搬送されながら混合及び攪拌される。従ってこの搬送において補給されたトナーにトリボ付与が行われる。88はしきり板で現像剤の長手方向両端部において切り欠かれており、この部分でスクリュウ87によって搬送されたフレッシュな現像剤がスクリュウ89へ受け渡される。

【0369】N磁極96は搬送極である。現像後の回収現像剤を容器内に回収し、さらに容器内の現像剤を規制部まで搬送する。

【0370】N磁極96付近では、現像剤担持体71に近接して設けたスクリュウ89によって搬送されてきたフレッシュな現像剤と現像後の回収現像剤とを交換する。

【0371】非磁性ブレード83の端部と現像剤担持体1面との距離dは400 μ mとした。好ましいdの設定範囲は100～900 μ mである。この距離が100 μ mより小さいとキャリア粒子がこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布することができず濃度の薄いムラの多い現像面像しか得られない場合がある。一方、この距離が900 μ mより大きいと現像剤担持体71上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、潜像担持体への磁性粒子付着が多くなると共に現像剤の循環、現像剤限定部材84による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなる傾向がある。

【0372】現像剤担持体71上の現像剤層の厚さを、現像剤担持体71と感光体72との対向空隙距離よりも若干大きくすることが好ましい。この距離は、400 μ mに設定した。好ましくは、50～800 μ mに設定するのが良い。

【0373】トナーの各種物性の評価方法について以下に説明する。

【0374】トナーの粒度分布の測定
測定装置としては、コールターカウンターTA-111或いはコールターマルチサイザー11（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて約1% NaCl水溶液を調製する。例えば、1 SOTON-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤（好ましく

はアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、0.1～5mlを加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径（D4）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求める。

【0375】チャンネルとしては、2.00～2.52 μ m；2.52～3.17 μ m；3.17～4.00 μ m；4.00～5.04 μ m；5.04～6.35 μ m；6.35～8.00 μ m；8.00～10.08 μ m；10.08～12.70 μ m；12.70～16.00 μ m；16.00～20.20 μ m；20.20～25.40 μ m；25.40～32.00 μ m；32～40.30 μ mの13チャンネルを用いる。

【0376】トナー粒子の個数分布における変動係数Aは下記式から算出される。

【0377】変動係数A = $(S/D1) \times 100$

〔式中、Sは、トナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D1は、トナー粒子の個数平均粒径（ μ m）を示す〕

【0378】各環境におけるトナーの帯電量の測定
環境帯電量は各環境条件下にトナー及びキャリアを一昼夜放置した後、以下の方法により測定する。

【0379】例えば、常温常湿（23℃/60%RH）、高温/高湿（30℃/80%RH）、低温/低湿（15℃/10%RH）の環境下でブローオフ法に基づき、トナーの摩擦帯電量を測定する。

【0380】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの質量比1:19の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、5～10分間手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の質量を秤りW1（g）とする。次に、吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC（ μ F）とする。吸引後の測定容器全体の質量を秤りW2（g）とする。このトナーの摩擦帯電量（mC/kg）は下式の如く計算される。

【0381】

【数5】

(51)

特開2002-372806

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0382】現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量の測定

現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量は、吸引式ファラデーゲージ法を使用して求める。

【0383】この吸引式ファラデーゲージ法は、その外筒を現像スリーブ表面に押しつけて現像スリーブ上の一定面積上のトナーを吸引し、内筒のフィルターに採取してフィルターの質量増加分より、吸引したトナーの質量を計算することができる。それと同時に外部から静電的にシールドされた内筒に蓄積された電荷量を測定する

・スチレン	165質量部
・n-ブチルアクリレート	35質量部
・着色剤（銅フタロシアニン顔料）	13質量部
・ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	1質量部
・ポリエステル樹脂 （テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA、酸価15、ビーク分子量6000）	15質量部
・エステル系ワックス（離型剤No. 5）	30質量部
・架橋剤（ジエチレングリコールジメタクリレート）	0.5質量部

【0386】別容器中で上記材料を65℃に保温し、TK式ホモミキサー（特殊機工業製）を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分解した。これに、重合開始剤2、2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）5質量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0387】反応容器中の前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N₂バージ下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで3分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ70℃で6時間、さらに90℃に昇温し、2時間反応させた。

【0388】重合反応終了後、反応容器を冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウム塩を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、シアントナー粒子を得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0389】得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は6.9μmであった。

【0390】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

ことによって、現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量を求めることができる方法である。

【0384】

【実施例1】<実施例1>反応容器中のイオン交換水13000質量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液135質量部ならびに1M-HCl水溶液を130質量部投入し、N₂バージしながら65℃で60分保温した。TK式ホモミキサー（特殊機工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌しながら、1.0M-CaCl₂水溶液80質量部を一括投入し、pH=5.8のリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を調製した。

【0385】

165質量部
35質量部
13質量部
1質量部
15質量部
30質量部
0.5質量部

【0391】<実施例2>架橋剤として、ポリエチレングリコールジメタクリレート（式1のn=4）を0.8質量部、ワックスを離型剤No. 1、極性樹脂の酸価を10、水系媒体のpHを6.5に、着色剤をジメチルキナクリドンに変更した以外は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。このマゼンタトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0392】得られたマゼンタトナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のマゼンタトナーを得た。得られたマゼンタトナーの重量平均粒径は7.2μmであった。

【0393】このマゼンタトナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、マゼンタトナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0394】<実施例3>着色剤をC. I. ピグメントイエロー17に、極性樹脂の酸価を10に変更した以外は、実施例1と同様にしてイエロートナーを得た。このイエロートナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0395】得られたイエロートナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦

50 水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦

帯電性のイエロートナーを得た。得られたイエロートナーの重量平均粒径は7.0 μm であった。

【0396】このイエロートナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、イエロートナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0397】＜実施例4＞架橋剤として、ポリエチレングリコールジメタクリレート（式1の $n=9$ ）を1.0質量部、ワックスを離型剤No. 3、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、実施例1と同様にしてブラックトナーを得た。このブラックトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0398】得られたブラックトナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のブラックトナーを得た。得られたブラックトナーの重量平均粒径は6.5 μm であった。

【0399】このブラックトナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、ブラックトナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0400】＜実施例5＞ワックスを離型剤No. 3、極性樹脂を、スチレン-メタクリル酸共重合体（ $M_w=50000$ 、酸価=20）に変更した以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0401】得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は7.3 μm であった。

【0402】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0403】＜実施例6＞架橋剤添加量を5.2質量部、極性樹脂の酸価を10に変更した以外は、実施例4と同様にしてブラックトナーを得た。このブラックトナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが認識できた。

【0404】得られたブラックトナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のブラックトナーを得た。得られたブラックトナーの重量平均粒径は6.7 μm であった。

【0405】このブラックトナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、ブラックトナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0406】＜実施例7＞ワックスを離型剤No. 1、極性樹脂の酸価を10、水系媒体のpHを10.5に変更した以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は7.5 μm であった。

【0407】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0408】＜実施例8＞重合反応時のパドル攪拌翼の回転数を変更した以外は、実施例5と同様にしてシアントナーを得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。また、形状がややいびつであった。

【0409】得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は7.7 μm であった。

【0410】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0411】＜実施例9＞実施例1、2、3、4の現像剤を用い、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、フルカラー画像の1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行ったところ、カブリが少なく、安定した画像濃

(53)

特開2002-372806

度の画像が得られた。

【0412】＜実施例10＞実施例1, 2, 3, 4のトナーを用い、図5に示すような非磁性一成分現像方式の装置を用いて、フルカラー画像の1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行ったところ、カブリが少なく、安定した画像濃度の画像が得られた。

【0413】＜比較例1＞架橋剤として、ジビニルベンゼン、ワックスを離型剤No. 1に変更した以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0414】得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は $7.0\mu\text{m}$ であった。

【0415】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常

湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0416】＜比較例2＞架橋剤としてジビニルベンゼンを0.005質量部、ワックスをパラフィンワックス（融点 60°C ）に変更した以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが確認できた。

【0417】得られたシアントナー粒子100質量部と、BET法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性酸化チタン微粉体1.5質量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーを得た。得られたシアントナーの重量平均粒径は $7.4\mu\text{m}$ であった。

【0418】このシアントナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合して現像剤を調製し、図4に示すような市販のデジタルフルカラー複写機（CLC500、キヤノン製）の改造機を用いて、シアントナーの1万枚連続通紙試験（常温常湿下）を行った。結果を表1に示す。

【0419】

【表1】

(54)

特開2002-372806

1) 処方/単位										1) 評価			2) 性能試験			
実施例	成分	UV (J/10分)	特性評価 (J/10分)	分子量		分子量 分布	分子量 分布	分子量 分布	分子量 分布	分子量 分布	分子量 分布	初期		耐久		
				M _n	M _w							M _n	M _w	M _n	M _w	
実施例 1	UV-329/UV-329															

【0420】画像濃度

単位面積あたりのトナー質量0.60mg/cm²での
定着画像部の画像濃度をMacbeth RD918
(マクベス社製)を用いて測定した。

【0421】ハーフトーン部及びベタ部の画質

二成分現像の場合：耐久によるキャリア/ドラムへの汚
染はベタ部画像に大きく影響することにより、得られた
転写紙上面像のベタ部画質を目視判断にて、A、B、

C、Dと評価した。

【0422】非磁性一成分の場合：耐久によるスリーブ
上へのトナー融着や、トナーのコートムラはベタ部画像
に大きく影響することにより、得られた転写紙上面像の
ベタ部画質を目視判断にてA、B、C、Dと評価した。

【0423】カブリの測定方法

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOME
TER MODEL TC-6 DSを使用して測定し、シ

(55)

特開2002-372806

アントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0424】カブリ(反射率)(%) = (標準紙の反射率(%)) - (サンプルの非画像部の反射率(%))

【0425】1.2%以下をA、1.2%を超え1.6%以下をB、1.6%を超え2.0%以下をC、2.0%を超えたものをDと評価した。

【0426】定着性、耐オフセット性

トナー粒子に対して、外添剤を適量外添しトナーを得る。得られたトナーの未定着画像は市販の複写機によって作成する。

【0427】上記トナーは、オイル塗布機能のない熱ローラ外部定着器によって、定着および耐オフセット性の評価をする。さらに、透明評価のための定着画像を得る。

【0428】このときのローラの材質として上部ローラおよび下部ローラともに表面がフッ素系樹脂またはゴムとする。上ローラ及び下ローラともに直径40mmのものを使用し定着条件としては転写材がSK紙(日本製紙社製)の場合にはニップ5.5mm、定着スピード120mm/secとし、転写材がOHPシート(CG3300/3M社製)の場合にはニップ5.5mm、定着スピード35mm/secとし、100℃から250℃の温度範囲内で5℃おきに温度を上げて行く。

【0429】定着性は、オフセットしていない画像を50g/cm²の荷重をかけシルボン紙(Lenz Cleaning Paper "desper(R)" (Ozu Paper Co., Ltd.))で2回こすり、こすり前後の濃度低下率が10%未満になる温度

- ・スチレン
- ・2-エチルヘキシルアクリレート
- ・カーボンブラック(BET比表面積=55m²/g)
- ・ワックス(エステルワックスNo.1)
- ・負荷電性制御剤(化合物【1】-1)

上記混合物をアトライター(三井金属社製)を用い3時間分散させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3質量部を添加し重合性単量体組成物を調製した。

【0435】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量

- ・スチレンモノマー
- ・2-エチルヘキシルアクリレート

からなる重合性単量体混合物に重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2質量部を添加溶解させた。この溶液を定置ポンプ(日本フィーダー製)を用いて、1時間かけて連続均等滴下し、前記重合体粒子表面に吸着、被覆させ重合させ、80℃に昇温しさらに6時間重合させた。

【0436】重合終了後、懸濁液を冷却し、次いで希塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。さらに水洗浄を数回繰り返した後、乾燥させ、重合体粒子(A)を得

る。定着開始点とする。

【0430】耐オフセット性は目視でオフセットの出なくなる温度を低温非オフセット始点とし、温度を上げてオフセットの出ない最高温度を高温非オフセット終点とする。

【0431】透明性

OHPシート上に得られた定着画像の単位面積あたりの各トナーの量に対する透過率および曇り価(ヘイズ)を測定し単位面積あたりのトナー質量0.70mg/cm²での数値を用い透明性を評価する。以下に透過率とヘイズの測定方法を記載する。

【0432】透過率の測定は、島津自記分光光度計UV2200(島津製作所社製)を使用し、OHPフィルム単独の透過率を100%とし、

マゼンタトナーの場合;550nm

イエロートナーの場合;410nm

シアントナーの場合;650nm

での最大吸収波長における透過率を測定する。

【0433】トナーの製造例1

20 高速攪拌装置TK式ホモミキサー(特殊機化工業社製)を備えた2リットルの4つ口フラスコ中にイオン交換水650質量部と0.1mol/リットル-Na₃PO₄水溶液500質量部を投入し、回転数を12000rpmに調整し、70℃に加熱せしめた。ここに1.0mol/リットル-CaCl₂水溶液80質量部を添加し、微少な難水溶性分散安定剤(リン酸カルシウム塩)を含む水系分散媒体を調製した。

【0434】一方、分散質として、

82質量部

18質量部

10質量部

5質量部

1.5質量部

体組成物を投入し、内温70℃の窒素雰囲気下で、高速攪拌機の回転数を12000rpmに維持しつつ、10分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌器をプロペラ攪拌羽根に換え50rpmで攪拌しながら同温度で4時間経過した時点で、次いで

28質量部

2質量部

た。該重合体粒子(A)は、重量平均径が6.7μmであった。

【0437】上記重合体粒子(A)100質量部と疎水性シリカ微粉体(BET;240m²/g)1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して本発明のトナー(A)とした。

【0438】トナー(A)の平均円形度は0.990、円形度標準偏差は0.025、円相当個数平均径D1は6.1μm、ピーク分子量は2.7万であった。

50

(56)

特開2002-372806

【0439】トナーの製造例2～6

重合性単量体、ワックス、荷電制御剤の種類および添加量、シード重合する単量体の種類および添加量、単量体を添加するタイミングなどを変える以外はトナー製造例1と同様にしてトナー(B)～(F)を得た。トナー(A)と併せて、使用した材料の種類と量を表2に、トナーの分析結果を表3と4に示す。

【0440】トナーの比較製造例1～4

重合性単量体、ワックス、荷電制御剤の種類および添加量、シード重合する単量体の種類および添加量、単量体を添加するタイミングなどを変える以外はトナー製造例1と同様にしてトナー(G)～(J)を得た。使用した材料の種類と量を表2に、トナーの分析結果を表3と4に示す。

【0441】

【表2】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4
	トナー(A)	トナー(B)	トナー(C)	トナー(D)	トナー(E)	トナー(F)	トナー(G)	トナー(H)	トナー(I)	トナー(J)
成分	82	72	72	87	87	82	70	89	72	72
2-エチルヘキシルアクリレート	18	28	28	13	13	18	30	11	28	28
4-メチルペンチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
8-ヒドロキシオクタン酸 (モノ分子重=6000)						4				
ワックス (2,2,4,4-テトラメチルヘキサン-5-オール)	6						6			
ワックス (2,2,4,4-テトラメチルヘキサン-5-オール)		5		5	5			5		
ワックス (2,2,4,4-テトラメチルヘキサン-5-オール)			5			6			5	5
炭素黒担体(1) -1	1.5		1		0.5	1.5	1.5		1	1
炭素黒担体(1) -2		2		1	1			2		
2,2'-ビフェニル (2,4-ジメチル-6,6'-ジメチル)	3	3	3	4	4	3	3	3	3	3
トナー重合部										
成分	28	28		18		26	26	26	24	24
トナー重合部					1					
2-エチルヘキシルアクリレート	2	4		2			3	2	8	8
トナー重合部			12							
2,2'-ビフェニル (2,4-ジメチル-6,6'-ジメチル)	1.2	1.5	1	1.2	0.05	1	1.2	1.5	1	1
炭素黒担体の重合転化率 (%)	78	58	72	80	91	88	80	82	83	87
炭素黒担体の重合転化率 (%)	1	1	0.5	0.75	0.2	1	1	1	1	1

【0442】

【表3】

(57)

特開2002-372806

{0443}
{表4}

		λ' 転移温度 (°C)				円相当 個数平均径 (μm)	平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度 0.960 未満の円形粒子 (個数%)
		T ₁	T ₂	T ₁ -T ₂	T ₁ +T ₂				
製造例 1	重合体粒子(A)	84	60	24	144	6.1	0.990	0.025	7
製造例 2	重合体粒子(B)	69	40	29	109	6.0	0.988	0.032	11
製造例 3	重合体粒子(C)	110	40	70	150	6.7	0.976	0.028	10
製造例 4	重合体粒子(D)	76	70	6	146	6.3	0.984	0.029	9
製造例 5	重合体粒子(E)	105	70	35	175	6.1	0.968	0.039	14
製造例 6	重合体粒子(F)	84	60	24	144	6.1	0.991	0.027	10
比較製造例 1	重合体粒子(G)	84	39	45	123	6.9	0.979	0.033	12
比較製造例 2	重合体粒子(H)	84	74	10	158	6.2	0.978	0.030	16
比較製造例 3	重合体粒子(I)	45	41	4	86	6.1	0.977	0.040	10
比較製造例 4	重合体粒子(J)	84	39	45	123	7.3	0.928	0.068	20

(58)

特開2002-372806

		酸価 (mgKOH/抽出分 1g 中)			水酸基価 (mgKOH/抽出分 1g 中)		
		AV ₁	AV ₂₁	AV ₂₁ -AV ₁	OHV ₁	OHV ₂₁	OHV ₂₁ -OHV ₁
製造例 1	重合体粒子(A)	3.0	1.2	1.8	2.2	0.3	1.9
製造例 2	重合体粒子(B)	2.8	1.1	1.7	2.1	0.8	1.3
製造例 3	重合体粒子(C)	5.1	0.5	4.6	5.2	0.5	4.7
製造例 4	重合体粒子(D)	2.6	1.3	1.3	2.3	0.7	1.6
製造例 5	重合体粒子(E)	1.8	1.2	0.6	1.9	1.0	0.9
製造例 6	重合体粒子(F)	0.3	0.2	0.1	0.8	0.2	0.6
比較製造例 1	重合体粒子(G)	3.2	1.8	1.4	3.1	2.2	0.9
比較製造例 2	重合体粒子(H)	3.6	1.0	2.6	3.5	0.7	2.8
比較製造例 3	重合体粒子(I)	4.5	2.1	2.4	2.4	0.6	1.8
比較製造例 4	重合体粒子(J)	3.6	3.0	0.6	3.1	0.9	2.2

【0444】＜実施例11～16、比較例3～6＞以下、前述した製造例に従い製造したトナーの評価について説明する。

【0445】中間転写ベルトを用いた画像形成装置の一例の概略図を図9に示す。

【0446】図9は電子写真プロセスを利用したカラー画像形成装置（複写機あるいはレーザービームプリンター）である。

【0447】1は第1の画像担持体としてのドラム状の電子写真感光体（以下感光ドラムと記す）であり、矢印の方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動される。

【0448】感光ドラム1は回転過程で、1次帯電器2により所定の極性・電位に一様に帯電処理され、次いで不図示の露光手段3による露光3を受ける。このようにして目的のカラー画像の第1の色成分像（例えばイエロー色成分像）に対応した静電潜像が形成される。

【0449】次いで、その静電潜像が第1の現像器（イエロー色現像器41）により第1色であるイエロー成分像に現像される。この時第2～第4の現像器、即ちマゼンタ現像器42、シアン色現像器43、およびブラック色現像器44は作動しておらず、感光ドラム1には作用していないので、上記第1色のイエロー成分画像は上記第2～第4の現像器による影響を受けない。

【0450】中間転写ベルト20は矢印の方向に感光ドラム1と同じ周速度で回転駆動される。

【0451】感光ドラム1上に形成された上記第1色のイエロー成分像が、感光ドラム1と中間転写ベルト20とのニップ部を通過する過程で、1次転写ローラ62を介してバイアス電源29から中間転写ベルト20に印加される1次転写バイアスによって形成される電界により、中間転写ベルト20の外周面に順次転写（1次転写）されていく。

【0452】中間転写ベルト20に対応する第1色のイエロートナー画像の転写を終えた感光ドラム1の表面は、クリーニング装置13により清掃される。

【0453】以下、同様に第2色のマゼンタトナー画像、第3色のシアントナー画像、第4色のブラックトナー画像が順次中間転写ベルト20上に重ね合わせて転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー画像が形成される。

【0454】63は2次転写ローラで、2次転写対向ローラ64に対応し平行に軸受させて中間転写ベルト20の下面部に離間可能な状態に配設してある。

【0455】トナー画像を感光ドラム1から中間転写ベルト20へ転写するための1次転写バイアスは、トナーとは逆極性でバイアス電源29から印加される。その印加電圧は例えば+100V～+2kVの範囲である。

【0456】感光ドラム1から中間転写ベルト20への第1～第3色のトナー画像の1次転写工程において、2次転写ローラ63及び転写残トナー帯電部材52は中間転写ベルト20から離間することも可能である。

【0457】中間転写ベルト20上に転写されたフルカラー画像は、2次転写ローラ63が中間転写ベルト20に当接され、給紙ローラ11から中間転写ベルト20と2次転写ローラ63との当接部分に所定のタイミングで第2の画像担持体である転写材Pが給送され、2次転写バイアスがバイアス電源28から2次転写ローラ63に印加されることにより転写材Pに2次転写される。トナー画像が転写された転写材Pは、定着器15（例えば図10、11）へ導入され加熱定着される。

【0458】転写材Pへの画像転写終了後、中間転写ベルト20には転写残トナークリーニング装置50が当接され、中間転写ベルト20の表面が清掃される。

【0459】このとき、加熱定着装置15の加熱体71の検温素子71dの表面温度は130℃、加熱体71-

(59)

特開2002-372806

加圧ローラ73間の総圧は5kg、加圧ローラとフィルムのニップは3mmとし、定着フィルム72には、記録材との接触面にPTFEに導電物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ50 μ mの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。

【0460】前記の画像形成装置を用いて、トナー担持体の移動速度が静電潜像担持体の移動速度に対し、120%となるように設定した。

【0461】次に現像器内にトナー(A)～(J)を各々充填し、この現像器のトナー担持体の周速度が190mm/秒となるように設定した静電潜像担持体の配設されていない現像器の駆動装置に装着し、高温高湿下で100分間通紙をすることなく、現像器を回転させた後に画像をプリントアウトさせた。

【0462】本実施例においては、画像形成装置として図9に示す装置を用い、常温常湿(25℃、60%RH)、高温高湿(30℃、80%RH)、及び低温低湿(15℃、10%RH)環境下、28枚/分(A4サイズ)のプリントアウト速度でトナー(A)～(O)を単色での連続モード(すなわち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)で20000枚のプリントアウト試験を行なった。そして、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0463】さらに、用いた画像形成装置と上記トナーとのマッチングについても、プリントアウト試験終了後に評価した。

【0464】[プリントアウト画像評価]

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に20000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

- A: 1.40以上、
B: 1.35以上、1.40未満、
C: 1.00以上、1.35未満、
D: 1.00未満

【0465】(2) 画像カブリ

「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。

- A: 1.5%未満
B: 1.5%以上、2.5%未満
C: 2.5%以上、4.0%未満
D: 4%以上

【0466】(3) ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい図12に示すような小径(X=50 μ m)の孤立ドットパターンの画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評

価した。

- A: 欠損2個以下/100個
B: 欠損3～5個/100個
C: 欠損6～10個/100個
D: 欠損11個以上/100個

【0467】(4) 定着性

定着性は50g/cm²の荷重をかけ、柔和な荷紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

- 10 A: 5%未満
B: 5%以上、10%未満
C: 10%以上、20%未満
D: 20%以上

【0468】(5) 耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、5000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

- A: 未発生
B: ほとんど発生せず
20 C: 若干発生した
D: ひどく発生した

【0469】[画像形成装置マッチング評価]

<1> 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子を目視で評価した。

- A: 未発生
B: ほとんど発生せず
C: 多少固着がある
D: 固着が多い

30 【0470】<2> 感光ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況を目視で評価した。

- A: 未発生
B: わずかに傷の発生が見られる
C: 固着や傷がある
D: 固着が多い

【0471】<3> 中間転写ベルトとのマッチング

プリントアウト試験終了後、中間転写体表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

- 40 A: 未発生
B: 表面に残留トナーの存在が認められる
C: 固着や傷がある
D: 固着が多い

【0472】<4> 定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

- A: 未発生
B: わずかに固着が見られる
C: 固着や傷がある
50 D: 固着が多い

(60)

特開2002-372806

【0473】＜5＞耐ブロッキング性評価

50mlのポリカップにトナー10gを入れ、50℃に設定した熱風乾燥器中に1週間静置した後、取り出したポリカップをゆっくりと回転させた際の放散トナーの様子を目視で評価した。

A：流動性が損なわれていない。

B：流動性が低下しているものの、カップの回転に従

い、徐々に流動性を回復する。

C：凝集物が見られるものの針で突けばほぐれる。

D：針で突いてもほぐれない程に粒状化、或いはケーキング。

【0474】評価結果を表5～8にまとめる。

【0475】

【表5】

プリント剤画像評価結果

	No.	常温			低温低湿			高温高湿		
		画像 濃度	ドット 再現性	ドット 再現性	画像 濃度	ドット 再現性	ドット 再現性	画像 濃度	ドット 再現性	ドット 再現性
実施例 11	(A)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 12	(B)	A	B	A	A	B	A	A	B	B
実施例 13	(C)	A	A	A	B	C	A	A	B	A
実施例 14	(D)	A	A	B	A	B	A	A	A	B
実施例 15	(E)	A	A	A	A	B	A	A	B	B
実施例 16	(F)	A	A	A	A	B	B	A	A	A
比較例 3	(G)	B	B	B	B	B	B	C	B	C
比較例 4	(H)	B	A	B	C	C	C	B	B	A
比較例 5	(I)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	(J)	B	C	C	B	D	C	C	C	D

【0476】

【表6】

(61)

特開2002-372806

定着性および耐ハット性評価結果

	トナーNo.	常温常湿	
		定着性	耐ハット性
実施例 11	(A)	A	A
実施例 12	(B)	A	A
実施例 13	(C)	B	B
実施例 14	(D)	B	B
実施例 15	(E)	B	B
実施例 16	(F)	A	A
比較例 3	(G)	B	C
比較例 4	(H)	C	B
比較例 5	(I)	C	D
比較例 6	(J)	B	B

【0477】

【表7】

画像形成装置とのマッチング

	トナーNo.	スリープ	感光ドラム	中間転写ベルト	定着装置
実施例 11	(A)	A	A	A	A
実施例 12	(B)	B	B	B	B
実施例 13	(C)	A	A	A	B
実施例 14	(D)	A	B	A	B
実施例 15	(E)	A	A	B	B
実施例 16	(F)	A	A	B	A
比較例 3	(G)	A	B	B	C
比較例 4	(H)	B	B	B	C
比較例 5	(I)	B	B	C	D
比較例 6	(J)	C	B	C	C

【0478】

【表8】

耐フロッピング性評価結果

	トナーNo.	耐フロッピング性
実施例 11	(A)	A
実施例 12	(B)	B
実施例 13	(C)	B
実施例 14	(D)	A
実施例 15	(E)	A
実施例 16	(F)	A
比較例 3	(G)	C
比較例 4	(H)	A
比較例 5	(I)	D
比較例 6	(J)	A

【0479】【複合酸化物粒子製造例a～e】FeSO₅ 50

4とNaOHとを含む第一鉄塩水溶液にMnSO₄を加え、加温して、空気を通気することにより、Fe及びMnを含有する複合酸化物粒子の懸濁液を得た。その後、濾過、水洗、乾燥、解砕、焼成の工程を経て、以下の表9に示すような複合酸化物粒子a～fを得た。

【0480】複合酸化物粒子に係る物性の測定方法は以下の通りである。

40 【0481】(1) トナーの窒素吸着比表面積(BET比表面積)の測定方法

本発明に係るトナーの窒素吸着比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0482】(2) 複合酸化物中のFeとMnの原子数比の測定

本発明に係るトナーに使用される複合酸化物に含有されるFeとMnの原子数比は下記の方法によって測定する。

(62)

特開2002-372806

【0483】ピーカーに複合酸化物0.2gを採取し、12規定塩酸水溶液15mlを加え、加熱し攪拌しながらすべてが溶解して透明になるまで反応を続ける。得られた液に水を加えて100mlとし、このサンプル液を用いてプラズマ発光分光(ICP)によって、FeとMnの金属元素の溶解量を測定する。そして、FeとMnの金属元素の標準液を同様にして測定した検量線を用いて原子数比を計算する。

【0484】また、場合によっては、pH10程度の水酸化ナトリウム水溶液中で複合酸化物表面の付着物等を洗浄・除去した後に、上記のようにプラズマ発光分光によってFeとMnの金属元素の含有量を測定すればよい。

【0485】なお、トナーに含有されている複合酸化物を分析する場合には、トナーの樹脂成分を溶解するキシレンのごとき有機溶剤とトナーとを混合し、トナーの樹脂成分を溶解した溶液を孔径0.1 μ mのメンブランフィルターで濾過し、フィルター上に残留する複合酸化物を採取する。採取された複合酸化物を500℃の雰囲気中で処理して有機成分を除去した後、得られた複合酸化

物を上述の方法で分析することにより、FeとMnの金属元素の含有量が測定され、原子数比が計算される。

【0486】(3)複合酸化物粒子の平均径の測定方法
複合酸化物の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定した。

【0487】即ち、測定粉体サンプルを透過型電子顕微鏡で観察し、視野中の100個の粒子径を測定して、平均粒径を求めた。

【0488】(4)トナー中の複合酸化物の含有量の測定方法

トナー中の複合酸化物の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TGA7、で測定した。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度25℃/分で常温から900℃まで、トナーを加熱し、100℃から750℃まで間の減量質量%を結着樹脂量とした。トナー全体(100質量%)からこの結着樹脂量を差し引いた残りを近似的にトナー中の複合酸化物の含有量とした。

【0489】

【表9】

複合酸化物粒子No.	Mn/Fe	平均径	BET比表面積
a	30原子%	0.06 μ m	20m ² /g
b	2原子%	0.06 μ m	20m ² /g
c	0原子%	0.06 μ m	20m ² /g
d	55原子%	0.06 μ m	20m ² /g
e	30原子%	0.01 μ m	78m ² /g
f	30原子%	0.13 μ m	6m ² /g

【0490】【表面処理複合酸化物製造例1】エポキシ樹脂を溶かしたキシレン溶液を調製し、処理液とした。複合酸化物粒子aに対しエポキシ樹脂量が2質量部となるように複合酸化物粒子aと処理液を混合した後、加熱乾燥によりキシレンを除去し、解砕後、表面処理複合酸化物1を得た。

【0491】【表面処理複合酸化物製造例2、3】エポキシ樹脂に代えて、メチルヒドロジェンポリシロキサン、又はn-デシルトリメトキシシランを用い、表面処理複合酸化物製造例1と同様にして、表面処理複合酸化

物2及び3を得た。

【0492】【表面処理複合酸化物製造例4～8】複合酸化物粒子aに代えて複合酸化物粒子b～fを用い、処理剤としてn-デシルトリメトキシシランを用いて表面処理複合酸化物4～8を得た。

【0493】得られた表面処理複合酸化物1～8の物性を、表10に示す。

【0494】

【表10】

(63)

特開2002-372805

表面処理複合酸化物 No.	使用した複合酸化物粒子	表面処理剤	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積
1	a	エポキシ樹脂	2.0 質量部	18m ² /g
2	↑	ポリビニルアルコール	↑	19m ² /g
3	↑	n-デシルトリメトキシシラン	↑	20m ² /g
4	b	↑	↑	20m ² /g
5	c	↑	↑	20m ² /g
6	d	↑	↑	20m ² /g
7	e	↑	10.0 質量部	78m ² /g
8	f	↑	1.0 質量部	6m ² /g

【0495】〔表面処理複合酸化物製造例9、10〕複合酸化物粒子aを、pH10又はpH6に調整した水溶液中に分散させ、n-デシルトリメトキシシランを加えて攪拌し、濾過、加熱乾燥後、解砕し、表面処理複合酸化物9、10を得た。

【0496】得られた表面処理複合酸化物9、10の物性を表11に示す。

【0497】

【表11】

表面処理複合酸化物 No.	In/Fo	平均径	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積	備考
9	50原子%	0.08μm	2.0 質量部	18m ² /g	水系 (pH=10) 中で「シランカップリング剤」表面処理
10	↑	↑	↑	20m ² /g	水系 (pH=8) 中で「シランカップリング剤」表面処理

【0498】

〔トナー製造例7〕

(樹脂) スチレン-ブチルアクリレート共重合体 (共重合比80:20)

100 質量部

(着色剤) 表面処理複合酸化物1

50 質量部

(荷電制御剤) モノアゾ染料とFeとの化合物

2 質量部

(離型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

5 質量部

上記材料をあらかじめ混合し、二軸押し出し機にて120℃で溶融混練を行った。この溶融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスのトナー粗砕物を得た。さらにこの粗砕物をジェット気流を利用した衝突式粉砕機で微粉砕した後、風力分級し、重量平均粒径9.5μmの黒色粉砕粒子を得た。得られた黒色粉砕粒子100質量部に対して、アナターゼ型酸化チタン母体の表面をシランカップリング剤で疎水化処理して比表面積が約100m²/gとなっている疎水性酸化チタンを1、

0質量部を外添し、トナー1を得た。

【0499】〔トナー製造例8〕2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水710gに、0.1M-Na₃PO₄水溶液200gを投入し、60℃に加熱した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液30gを徐々に添加し、微少な離水性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

【0500】一方、分散質として

(モノマー) スチレン

60g

n-ブチルアクリレート

40g

(着色剤) 表面処理複合酸化物1

100g

(荷電制御剤) モノアゾ染料とFeとの化合物

2g

(離型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

10g

(その他) 飽和ポリエステル樹脂

10g

上記処方のうち、着色剤と荷電制御剤とスチレンだけをエバマイルダ (荏原製作所製) を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを60℃に加熱し、溶解、分散して単体混合物とした。さらに、60℃に保持し

ながら、開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 8gを加えて溶解し、単体組成物を調整した。

【0501】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中

(64)

特開2002-372806

で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、8000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃で6時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

【0502】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、重量平均径約9.4μmの黒色懸濁粒子を得た。

【0503】得られた黒色懸濁粒子100質量部に対して、トナー製造例7で用いた疎水性酸化チタンを1.0質量部外添し、トナー2を得た。

【0504】【トナー製造例9】水系中の難水溶性分散安定剤の濃度を高くする以外はトナー製造7と同様にし、重量平均径約6.9μmの黒色懸濁粒子を得た。得られた黒色懸濁粒子100質量部に対して、トナー製造例1で用いた疎水性酸化チタンを1.3質量部外添し、

トナー3を得た。

【0505】【トナー製造例10~17】着色剤として、表面処理複合酸化物2~8、複合酸化物粒子aを用いる以外は、トナー製造例9と同様にし、トナー10~17を得た。

【0506】【トナー製造例18~21】着色剤として表面処理複合酸化物9、10、3、複合酸化物粒子aを用い、トナー製造例9と同様の手法により黒色懸濁粒子を得た後、外添剤としてBET法による比表面積が200m²/gであるシリカ母体の表面をシランカップリング剤及びシリコンオイルで疎水化処理して比表面積が120m²/gとなっている疎水性シリカを1.3質量部外添して、トナー18~21を得た。得られたトナーを、以下の表12にまとめて示す。

【0507】

【表12】

ト- No.	ト-製法	ト-粒径	使用した着色剤	外添処方
1	粉碎法	9.6μm	表面処理複合酸化物1	疎水化処理酸化チタン、1.0部
2	重合法	9.4μm	↑	↑
3	↑	6.9μm	↑	疎水化処理酸化チタン、1.3部
4	↑	7.1μm	表面処理複合酸化物2	↑
5	↑	6.9μm	表面処理複合酸化物3	↑
6	↑	6.8μm	表面処理複合酸化物4	↑
7	↑	7.0μm	表面処理複合酸化物5	↑
8	↑	7.1μm	表面処理複合酸化物6	↑
9	↑	7.0μm	表面処理複合酸化物7	↑
10	↑	6.8μm	表面処理複合酸化物8	↑
11	↑	7.0μm	複合酸化物粒子a	↑
12	↑	6.9μm	表面処理複合酸化物9	疎水化処理シリカ、1.3部
13	↑	7.0μm	表面処理複合酸化物10	↑
14	↑	7.0μm	表面処理複合酸化物3	↑
15	↑	7.0μm	複合酸化物粒子a	↑

【0508】＜実施例17~25＞最初に、本発明のトナーを二成分現像剤として用いた実験について説明する。

【0509】キャリアとしては、シリコン樹脂をキャリア芯材に対し0.5質量部コートしたフェライトキャリア（平均粒径39μm）を使用し、現像剤中のトナー濃度が6%となるよう混合して現像剤を調製し、電子写真複写機CLC-700（キヤノン製）を使用して、温度30℃/湿度90%の環境下において、画像面積比率20%のオリジナル原稿を用い、白黒画像のみで10000枚の耐刷試験を行った。

【0510】トナー5を用いて、この耐刷試験を行ったところ、初期から耐刷試験終了までトナーの帯電量はほ

ぼ一定の値を示し、高い画像濃度と高精細な画質が安定して得られた。また、カブリやトナー飛散も全く見られなかった。耐刷試験終了後、現像器内に存在するトナー中の複合酸化物含有量をTGAにより分析したところ、トナー全体に対し約30質量%という値が得られ、初期の値、約31質量%、から殆ど変化していなかった。

【0511】以下、トナー1~4、トナー6、トナー8~10についても同様の耐刷試験を行い、ほぼ満足する結果が得られた。

【0512】以上の結果を、表13にまとめて示す。

【0513】＜比較例7、8＞トナー7について、実施例17と同様の耐刷試験を行ったところ、トナーの帯電量が徐々に低下し、画像濃度の低下やカブリの悪化、及

40

50

(65)

特開2002-372806

び機械本体内部にはトナー飛散も見られた。頻繁にメンテナンスを行いながらの耐刷試験終了後、現像器内に存在するトナー中の複合酸化物含有量をTGAにより分析したところ、トナー全体に対し約12質量%という値であった。

【0514】着色剤として用いた複合酸化物中にMnが含まれていないため、①着色力が低いこと、また、表面処理剤の接着性が悪く、トナー製造時に表面処理剤が

複合酸化物から剥がれてしまい、②疎水性が上がらなかったこと、③複合酸化物の分散が悪いため現像時のトナー選択性が良くないこと、等が原因と考えられる。

【0515】また、トナー11についても同様の耐刷試験を行った。

【0516】以上の結果を表13に示す。

【0517】

【表13】

	使用トナー	耐久特性					
		初期特性			10000 枚後		
		帯電量	面像濃度	印字	帯電量	面像濃度	印字
実施例17	トナー5	-28nC/kg	1.50	0.6%	-25nC/kg	1.31	0.7%
実施例18	トナー1	-21nC/kg	1.40	1.4%	-17nC/kg	1.33	1.9%
実施例19	トナー2	-23nC/kg	1.44	1.1%	-20nC/kg	1.40	1.8%
実施例20	トナー3	-24nC/kg	1.47	1.2%	-21nC/kg	1.43	1.7%
実施例21	トナー4	-25nC/kg	1.49	0.7%	-23nC/kg	1.53	0.9%
実施例22	トナー6	-21nC/kg	1.38	1.3%	-17nC/kg	1.40	1.9%
実施例23	トナー8	-22nC/kg	1.48	1.2%	-19nC/kg	1.41	1.7%
実施例24	トナー9	-24nC/kg	1.43 (劣化有り)	1.1%	-21nC/kg	1.43 (劣化有り)	1.4%
実施例25	トナー10	-28nC/kg	1.30	0.8%	-21nC/kg	1.31	1.1%
比較例7	トナー7	-20nC/kg	1.21	1.8%	-13nC/kg	1.09	2.8%
比較例8	トナー11	-19nC/kg	1.08	2.4%	-11nC/kg	0.82	3.3%

【0518】＜実施例26～28、比較例9＞次に、本発明のトナーを一成分現像剤として用いた実験について説明する。

【0519】まず、画像形成装置について説明する。

【0520】本発明において、市販のレーザービームブリンターLBP-SX（キヤノン製）を図13に示す如

50 リンターLBP-SX（キヤノン製）を図13に示す如

(66)

特開2002-372806

く改造して用いた。すなわち、プロセスカートリッジ部分の鉄ブレードをウレタンゴム製の弾性ブレード29に変え、現像剤担持体35に内包されている磁石を取り除いて、塗布ローラ26およびクリーニング用ローラ36を設置した。さらに、感光体の周速に対する現像剤担持体の周速の周速比は200%にしてある。

【0521】以下、さらに詳細に説明する。

【0522】図13に、潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置の概略を示す。一次帯電器31でOPC感光体23表面を負極性に帯電し、レーザー光による露光25によりイメージキャニングによりデジタル潜像を形成し、カウンター方向に設置されたウレタンゴム製の弾性ブレード29および現像スリーブ35を具備する現像装置により、一成分系現像剤33で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム23の導電性基体と現像スリーブ35との間で、バイアス印加手段32により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると静電的転写手段24により転写紙Pの背面(感光ドラム側と反対面)から帯電をすることにより、感光ドラム表面上の現像画像(トナー像)が転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム23から分離された転写紙Pは、定着ローラ27から構成される定着装置により転写紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。また、転写工程後の感光ドラム23に残留する現像剤は、クリーニングブレード28を有するクリーニング器34で除去される。本実験においては、さらに、クリーニング用ローラ36を設けている。クリーニング後の感光ドラム23は、イレース露光37により除電され、再

水

Na_3PO_4

塩酸

次に、容器内を窒素置換すると共に、これに CaCl_2 0.6質量%を添加して反応させ、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の微粒子を含む水系分散媒を得た。得られた水系分散媒の

(重合性単量体組成物の調製)

スチレン単量体	63.9質量%
n-ブチルアクリレート単量体	13.1質量%
キナクリドン系顔料	6.2質量%
テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA	3.9質量%
4,4'-ジビニルビスフェニル	0.2質量%
ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物	0.8質量%
エステルワックス(離型剤No. 5融点:73℃)	9.6質量%

上記した成分のうちスチレン単量体の一部、キナクリドン系顔料、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し、アトライター(三井三池工業(株)製)を用い3時間分散させた後、スチレン単量体の残部、その他の組成物を加えて60℃に加温して十分に相溶するまで混合した。その後、これに重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリ

ル) 2.3質量%を添加して重合性単量体組成物とした。

【0523】本実験に使用される現像バイアスとしては、直流バイアス(-400V)に交流バイアス(周波数3200Hz、ピーク間電圧1800Vの矩形波)を疊重したものを用いた。また、静電潜像担持体上の暗部電位、及び明部電位はそれぞれ-600V、及び-150Vに設定して画出しを行った。

【0524】転写材Pとしては、75g/m²の紙を用いた。

【0525】以上の画像形成条件下にて、温度30℃/湿度80%の条件下で、印字面積比率5%の文字印刷での2000枚の耐刷試験を行った。

【0526】ここで、耐刷試験初期の解像力は潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい600dpiにおける小径孤立1ドットの再現性によって評価した。

○非常に良好:100個中の欠損が5個以下

○良好:100個中の欠損が6~10個

△実用可:100個中の欠損が11~20個

×実用不可:100個中の欠損が20個以上

【0527】トナー12~15を用いて耐刷試験を行った結果を表14に示す。

【0528】<実施例26>下記のようにして、水系分散媒及び重合性単量体組成物をおのおの調製した。

【0529】(水系分散媒の調製) 内容積20リットルの容器中で、下記の成分を混合し、60℃に加温した後、高速回転剪断撹拌機クレアミックス(エム・テクニク(株)製)を用いて回転数15000回転/分で撹拌した。

97.4質量%

1.0質量%

1.0質量%

pHは5.8であった。

【0530】

63.9質量%

13.1質量%

6.2質量%

3.9質量%

0.2質量%

0.8質量%

9.6質量%

ル) 2.3質量%を添加して重合性単量体組成物とした。

【0531】上記で調製した水系分散媒中に、上記で調製した重合性単量体組成物を投入して、クレアミックスの回転数を15000回転/分とし3分間撹拌し造粒を行った。その後クレアミックスを停止し、引き続き通常の撹拌羽根を用いて回転数50回転/分、液温60℃で

(67)

特開2002-372806

重合を継続させた。5時間後、重合温度を80℃に昇温し、加熱攪拌を5時間継続して重合を完了させた。反応物が降温した後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離後、水洗、ろ過、乾燥することにより重合トナー粒子を得た。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、D4平均径が7.0μmであり粒度分布もシャープであり、摩擦帯電量は-40(μC/g)と高い値を示した。

【0532】次に、得られたトナー粒子に疎水性シリカを外添し、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリアを混合して二成分系の現像剤とした。高温/高湿下で20000枚の面出し試験を行ったところ、カブリは0.3%で終始画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られた。このとき、感光ドラムへの融着や現像器内でのブロッキング、キャリアや現像スリーブなどの汚染も認められなかった。またOHPシート上の定着画像の透明性は非常に良好であった。

【0533】<比較例9>4,4'-ジビニルピフェニルのかわりにジビニルベンゼンを用いた以外は実施例26と全く同様にしてトナーを得た。D4平均径は7.5μm、摩擦帯電量は-32(μC/g)であった。高温/高湿下で20000枚の面出し試験を行ったところ、カブリは1.0%で画像濃度に変動やムラはなかった

が、感光ドラムへの若干の融着が発生し、それに起因する画像欠陥が認められた。OHPシート上の定着画像の透明性は良好であった。

【0534】<実施例27>エステルワックスのかわりにポリエチレンワックス(融点125℃)を用いた以外は実施例26と全く同様にしてトナーを得た。D4平均径は7.7μm、摩擦帯電量は-28(μC/g)であった。高温・高湿下で20000枚の面出し試験を行ったところ、カブリは0.6%で画質は良好であった。感光ドラムへの融着や現像器内でのブロッキング、キャリアや現像スリーブなどの汚染は認められなかった。OHPシート上の定着画像の透明性は実施例26と比べ若干劣っていた。

【0535】<実施例28>水系分散媒の調製時に塩酸を用いない以外は、実施例26と全く同様にしてトナーを得た。水系分散媒調製時のpHは9.2であった。D4平均径は6.9μm、摩擦帯電量は-33(μC/g)であった。高温・高湿下で20000枚の面出し試験を行ったところ、カブリは0.8%で画質は良好であった。OHPシート上の定着画像の透明性も良好であったが、現像器からのトナー飛散がわずかに認められた。

【0536】

【表14】

	使用トナー	耐久特性					
		初期特性			2000枚後		
		画像濃度	カブリ	解像力	画像濃度	カブリ	トナー中の複合酸化物含有量
実施例26	トナー12	1.30	0.9%	○	1.28	1.0%	35質量%
実施例27	トナー13	1.42	0.6%	◎	1.41	0.7%	22質量%
実施例28	トナー14	1.38	0.7%	◎	1.38	0.8%	33質量%
比較例9	トナー15	0.84	2.7%	×	0.83	2.3%	51質量%

【0537】(トナーの製造例22)高速攪拌装置クレアミックス(エムテック社製)を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水700gと0.1mol/L-Na₃PO₄水溶液750gを投入し、高速攪拌装置の回転数を15000rpmに設定し、60

- ・スチレン単量体
- ・2-エチルヘキシルアクリレート単量体
- ・ジビニルベンゼン単量体
- ・カーボンブラック(粒子径=55nm、pH=7.5)
- ・ポリカーボネート樹脂(分子量ピーク=6000)
- ・エステルワックス(融点=65℃)

からなる混合物をアトライター(三井金属社製)を用い3時間分散させた後、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3質量部を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

【0539】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量

体に加温せしめた。ここに1.0mol/L-CaCl₂水溶液70質量部を添加し、微細な難溶性分散剤C₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0538】一方、分散質として、

- 61質量部
- 19質量部
- 0.1質量部
- 7質量部
- 4質量部
- 5質量部

体組成物を投入し、内温60℃のN₂雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15000rpmを維持しつつ、15分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌装置をバドル攪拌羽根を具備したものに換え、80rpmで攪拌しながら同温度に保持し、重合性ビニ

(58)

特開2002-372806

ル系単量体の重合転化率が50%に達したところで、

- ・スチレン単量体
- ・下記の内容のフェノール誘導体縮合混合物
 - 前記環状縮合物 (A1-4) : 70質量%
 - 前記鎖状縮合物 (B1-4) : 30質量%

20質量部
3質量部

からなる溶解混合液を前記水系分散媒体中に滴下し、重合が進行中の重合性単量体組成物の微粒粒子に吸収させた。その後、反応温度を80℃に昇温し、重合転化率がほぼ100%になったところで重合反応を完了した。

【0540】重合終了後、加熱減圧下で残存モノマーを留去し、次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、円錐型リボン乾燥機（大川原製作所製）を用い、乾燥処理を行い、重合体粒子（5A）を得た。

【0541】上記重合体粒子（5A）100質量部と疎水性オイル処理シリカ微粉体（BET：200m²/g）2質量部をヘンシェルミキサー（三井金属社製）で乾式混合して、本発明のトナー（5A）とした。

【0542】該トナー（5A）の内相当個数平均径は5.8μmで、円形度頻度分布における平均円形度は0.988、円形度標準偏差は0.027、円形度が0.950未満のトナー粒子は6個数%で、GPCによる分子量分布で、ピーク分子量が2.0万、Mw/Mnが1.5であった。

【0543】また、トナー（5A）中の重合性単量体の総残存量は77ppm（スチレン単量体：60ppm、2-エチルヘキシルアクリレート単量体とジビニルベンゼン単量体：0ppm）であった。更に、ワックス成分の分散状態をTEMで観察したところ、図14（a）の模式図の様に結着樹脂中に実質的に球状を呈して分散していた。

【0544】（トナーの製造例23～25、及び比較用トナーの製造例1、2）フェノール誘導体縮合物とワックス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記実施例1と同様にして、重合体粒子（5B）～（5D）を得た後、本発明のトナー（5B）～（5D）、及び比較用トナー（5a）と（5b）を調製した。

【0545】それぞれのトナーの製造例におけるフェノール誘導体縮合物とワックス成分の種類と添加量を表15にまとめた。

【0546】

【表15】

トナーNo.	含有量 (質量部)	フェノール誘導体縮合物						トナー成分	
		環状縮合物		鎖状縮合物		低分子量縮合物		種類	含有量 (質量部)
		種類	(質量%)	種類	(質量%)	低分子量縮合物			
						種類	(質量%)		
トナーの製造例22	3	A-14	70	B1-4	30	-	0	エチルヘキシルアクリレート (bp=85℃)	5
トナーの製造例23	5	A1-12 A1-10	55 25	B1-3	17	B1-2 B1-1	2 1	"	10
トナーの製造例24	2	A1-6	50	B1-8	50	-	0	"	30
トナーの製造例25	7	A1-4	20	B1-12 B1-10	50 30	-	0	エチルヘキシルアクリレート (bp=125℃)	5
比較用トナーの製造例1	3	A1-14 A1-13	55 42	B1-10	3	-	0	エチルヘキシルアクリレート (bp=70℃)	5
比較用トナーの製造例2	5	-	0	B1-3	65	B1-2 B1-1	10 5	"	5

【0547】（トナーの比較製造例3）下記材料を予め混合し、二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を分級して分級粉（5c）とした。

(69)

特開2002-372806

- ・スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-ジビニルベンゼン樹脂
(ピーク分子量=2.0万、 $M_w/M_n=5.5$ 、 $T_g=60^\circ\text{C}$) 100質量部
- ・トナーの製造例22で用いたカーボンブラック 7質量部
- ・トナーの製造例22で用いた不飽和ポリエステル 4質量部
- ・トナーの製造例22で用いたワックス成分 5質量部
- ・フェノール誘導体(環状縮合物:A1-6) 3質量部

【0548】該分散粉(5c)を用い、前記トナーの製造例22と同様にして、比較用トナー(5c)、更には、

比較用現像剤(5c)を調製した。

【0549】尚、比較用トナー(5c)中には、揮発成分として結着樹脂に由来するスチレンモノマーが120ppm、2-エチルヘキシルアクリレートモノマーが12ppm残留していた。また、ワックス成分は微分散し

ていた。

【0550】上記のトナーの製造例で得られた本発明のトナー(5A)~(5D)、及び比較用トナー(5a)~(5c)の諸性状を表16にまとめて示した。

【0551】

【表16】

トナーの諸性状一覧

	トナーNo.	円相当個数 平均粒径 (μm)	円形度頻度分布			ワックス成分の 分散状態 (r/g)	重合体単量体の 総残存量 (ppm)
			平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度0.950未満の トナー粒子数 (個数%)		
トナーの製造例22	(5A)	5.8	0.988	0.027	8	0.32	77
トナーの製造例23	(5B)	5.5	0.984	0.031	10	0.54	85
トナーの製造例24	(5C)	5.1	0.990	0.019	3	0.91	60
トナーの製造例25	(5D)	5.7	0.975	0.039	14	0.05	94
比較用トナーの 製造例1	(5a)	6.9	0.948	0.041	29	0.19	123
比較用トナーの 製造例2	(5b)	4.5	0.919	0.055	43	0.29	210
比較用トナーの 製造例3	(5c)	5.9	0.922	0.059	68	≤ 0.01	181

【0552】(トナーの製造例26~29)着色剤とフェノール誘導体縮合物の種類と添加量を変更すると共に、残存モノマーの溜去時の温度と減圧度と処理時間、円錐型リボン乾燥機の設定温度と攪拌条件と処理時間を変更する以外は前記のトナーの製造例22と同様にして、重合体粒子(5E)~(5H)を得た後、本発明のトナー(5E)~(5H)を調製した。

【0553】それぞれのトナーの製造例における着色剤とフェノール誘導体縮合物とワックス成分の種類と添加量、及び、得られた本発明のトナー(5E)~(5H)の諸性状を表17にまとめて示した。

【0554】

【表17】

40

(71)

特開2002-372806

レード33を取付けた。クリーニング部材39としてウレタンゴムからなるブレードを用いてある。

【0564】感光体としては、(感光体製造例1)で製造した感光体ドラム(1)を用い、以下の現象条件を満足するようプロセス条件を設定した。

感光体暗部電位 -700V

感光体明部電位 -150V

現像バイアス -450V(直流成分のみ)

【0565】トナー(5A)を用い、常温常湿(25℃/60RH%)環境下で、初期より印字面積比率4%の文字画像を連続して100枚分プリントアウトし、画像評価と帯電不良による画像汚れを評価したが、画像濃度、画像飛び散り、画像中抜け、画像カブリ、ドット再現性、及び画像ゴーストはいずれも良好であった。また、クリーニング不良の発生も見られなかった。

【0566】更に、初期100枚時の画像評価終了後、低温低湿(15℃/10RH%)環境下で連続して5000枚分プリントアウトし、再度、画像評価を行ったが、初期100枚時と同等の画像品質を得た。また、トナー層厚規制ブレード、感光体ドラム、クリーニングブレード共に観察したが、トナーの固着もなく交換することを必要としなかった。また、定着性についても全く問題がなかった。

【0567】(評価方法)

(1)画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に一边が5mmの正方形のベタ黒画像をプリントアウトし、「マクベス反射濃度計RD918」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A:1.40以上

B:1.35以上、1.40未満

C:1.00以上、1.35未満

D:1.00未満

【0568】(2)画像飛び散り

グラフィカルな画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、文字画像における飛び散りよりも、より飛び散り易い1ドットライン画像を普通紙(75g/m²)にプリントアウトした際のライン画像の再現性と周辺部へのトナーの飛び散りを目視で評価した。

A:ほとんど発生せず、良好なライン再現性を示す

B:軽微な飛び散りが見られる

C:若干の飛び散りが見られるが、ライン再現性に対する影響は少ない

D:顕著な飛び散りが見られ、ライン再現性に劣る

【0569】(3)画像中抜け

図16(a)に示した「籠」文字パターンを厚紙(128g/m²)にプリントアウトした際の文字部の中抜け(図16(b)の状態)を目視で評価した。

A:ほとんど発生せず

B:軽微な中抜けが見られる

C:若干の中抜けが見られる

D:顕著な中抜けが見られる

【0570】(4)画像カブリ

ベタ白画像形成時の感光体上の転写残余のトナーをマイラーテープによってテーピングして剥ぎ取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「マクベス反射濃度計RD918」で測定する。得られた反射濃度から、マイラーテープをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

A:0.03未満

B:0.03以上0.07未満

C:0.07以上、1.00未満

D:1.00以上

【0571】(5)ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図12に示す様な小径(X=50μm)の孤立ドットパターンの画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

A:100個中の欠損が2個以下

B:100個中の欠損が3~5個

C:100個中の欠損が6~10個

D:100個中の欠損が11個以上

【0572】(6)画像ゴースト

図17(A)に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像Xをプリントアウトした後、図17(B)に示した幅b(>a)で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウトした際、該ハーフトーン画像上に現れる濃淡差(図17(C)のA、B、Cの部分)を目視で評価した。

A:濃淡差が全く見られない

B:BとCの部分で軽微な濃淡差がみられる

C:A、B、Cの各々で若干の濃淡差がみられる

D:顕著な濃淡差が見られる

【0573】(7)トナー層厚規制ブレードとのマッチング

プリントアウト試験終了後、トナー層厚規制ブレードへの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

40 A:固着は未発生

B:汚染が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C:固着があるが、画像への影響が少ない

D:固着が多く、画像ムラを生じる

【0574】(8)感光体ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷やトナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A:固着は未発生

B:表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず

50 ず

(72)

特開2002-372806

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

【0575】(9) クリーニングブレードとのマッチング

プリントアウト試験終了後、クリーニングブレード表面の傷や残留トナーの固着状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A: 固着は未発生

B: 表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、画像欠陥を生じる

【0576】評価結果を表18に示す。

【0577】<実施例30>下記以外は実施例29と同様にして行った。

【0578】トナー担持体の表面の移動方向が、感光体ドラムの表面との接触部分において同方向であり、該感光体ドラムの回転周速に対し200%となるように駆動した。該トナー担持体の周速は160mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0579】また、以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

現像バイアス -500V (直流成分のみ)

【0580】トナーを補給しつつ5000枚の耐久試験を行ったが、画像濃度等、いずれも良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同等の画像品質を得た。また、規制ブレード、感光体ドラム、クリーニングブレード共に観察したが、固着等もなく交換することを必要としなかった。評価結果を表18に示す。

【0581】<実施例31~33>トナーとして、トナー(5B)~(5D)を使用する以外は実施例29と同様にして評価した。結果は表18に示すように、概ね良好な結果を得た。

【0582】<比較例10>実施例29において、比較用トナー(5a)と感光体製造例2の感光体ドラム

(2)を用いたことを除いては同様の試験を行った。

【0583】以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

10 現像バイアス -350V (直流成分のみ)

【0584】低温低湿環境下でプリントアウト試験を実施中にクリーニング不良が発生した。クリーニング不良が発生する度に、クリーニングブレードを清掃しながら5000枚までプリントアウトを続けたところ、ベタ風画像の一部に感光体周期でトナー融着に起因する白ボチが発生した。

【0585】そこで感光体を交換したところ白ボチは消えたが、画像濃度は初期のレベルまでは回復しなかった。50μmの孤立ドットの再現が不十分でライン画像も飛び散りが目立つものであった。その結果を表18に示した。

【0586】<比較例11~13>トナーとして、比較用トナー(5a)~(5c)を使用することを除いては実施例29と同様にして評価した。結果は表18に示すように、本発明中の特定の構造を有するフェノール誘導体結合物を特定の含有比率で用いていないため、良好な結果が得られなかった。

【0587】

【表18】

(73)

特開2002-372806

評価結果一覧

	No	現像体 1°%	新品製造・初回100枚						生産後経・5000枚後						画像形成装置・アソグ評価		
			アソグ外画像評価						アソグ外画像評価						アソグ アソグ	アソグ アソグ	アソグ アソグ
			画質 濃度	飛び 散り	中抜け	わづり	ドット 再現性	ゴースト	画質 濃度	飛び 散り	中抜け	わづり	ドット 再現性	ゴースト			
実施例 28	(54)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 29	(54)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 31	(58)	(1)	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B
実施例 32	(5C)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
実施例 33	(59)	(1)	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B
比較例 10	(5a)	(2)	C	C	C	C	C	C	(D)	(D)	(C)	(D)	(D)	(D)	D	D	D
比較例 11	(5a)	(1)	C	C	B	C	C	C	C	D	C	D	C	D	D	C	D
比較例 12	(5b)	(1)	D	C	C	D	D	C	D	D	D	D	D	C	D	D	D
比較例 13	(5c)	(1)	B	C	C	C	D	C	C	D	D	D	D	D	D	C	D

※表中、() 内は1°%交換後の評価結果を示す。

【0588】＜実施例34＞実施例29で用いた電子写真装置において、現像容器32中のトナー塗布ローラ35として、単層構造のスポンジローラを用い、このトナー塗布ローラ35に図示されていないバイアス印加手段からバイアス電圧を印加するように変更することを除いては、実施例29と同様にして実施例29と同様にして画像形成を行ない評価を行なった。

【0589】この現像時の現像ローラ34には現像バイ

アス電圧として、直流成分のみを-300Vを印加し、トナー塗布ローラ35には塗布バイアス電圧として直流成分のみを-450V印加した。

【0590】実施例29と同様に評価したところ、画像濃度等、いずれも安定して良好であり、クリーニング不良も発生せず、優れた画像品質を得た。画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0591】＜実施例35＞トナー(5E)～(5H)

(74)

特開2002-372806

を図23に示す画像形成装置の現像器54～57のそれぞれを用いてフルカラーの画像形成を行なった。

【0592】画像形成装置には、図23に示す通り、第1の転写工程後、感光体表面に残存するトナーを除去するための第1のクリーニング手段として、感光体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第1の転写部と感光体を帯電する帯電部との間に設けられており、さらに、第2の転写工程後、中間転写体表面に残存するトナーを除去するための第2のクリーニング手段として、中間転写体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第2の転写部より下流側であり、第1の転写部よりも下流側に設けられている。

【0593】現像器54～57としては、図23に示す現像器8の構成のものを用いた。

【0594】カーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコーンゴムからなる中抵抗ゴムローラ(16φ)をトナー担持体9とし、感光体に当接した。トナー担持体9の表面の移動方向及び回転周速は、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し150%となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は120mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0595】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、単層構成のスポンジローラを塗布ローラ12として設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラの表面の移動方向がトナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層剝離のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード16を取付けた。

【0596】感光体としては、(感光体製造例1)で製造した感光体ドラム(1)を用い、以下の現像条件及び転写体を満足するよう画像形成条件を設定した。

感光体暗部電位：-700V

感光体明部電位：-150V

現像ローラに印加する現像バイアス：-450V(直流成分のみ)

トナー塗布ローラに印加するバイアス：-300V(直流成分のみ)

第1の転写工程で中間転写性に印加する転写バイアス：40300V(直流成分のみ)

第2の転写工程で転写ローラに印加する転写バイアス：1000V(直流成分のみ)

【0597】上記の画像形成条件によって、記録材上に転写されたトナー画像は、以下の加熱定着装置によって、記録材に加熱定着した。

【0598】加熱定着装置70にはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラ68、下部ローラ69共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は60mmであった。ま

た、定着温度は150℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0599】上記の構成の画像形成装置を用いて、3000枚の連続画出し試験を行なったところ、高濃度で画像汚れない高品位なフルカラー画像が得られた。

【0600】また、画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0601】<実施例36>トナー(5E)にキャリアを混合して二成分系現像剤を調製し、図20及び図21に示す画像形成装置に、この二成分系現像剤を用いてプロセススピード180mm/secで画像形成を行なったところ高濃度で画像汚れない高品質の画像が得られた。また画像形成装置とのマッチングもまったく問題がなかった。

【0602】評価は、実施例29と同様にして行なった。

【0603】上記の二成分系現像剤のキャリアとしては平均粒径60μmの表層をシリコーン系樹脂でコートしたフェライトキャリアを用い、トナー濃度は6%に設定した。

【0604】評価結果を表19に示す。

【0605】<実施例37>感光体として、感光体製造例2の感光体ドラム(2)を使用する以外は実施例36と同様にして評価した。結果は表19に示すように、実施例36と比較するとやや劣るものの、概ね良好な結果を得た。

【0606】<実施例38～40>トナーとして、(5F)～(5H)を使用する以外は実施例36と同様にして評価した。結果は表19に示すように、概ね良好な結果を得た。

【0607】<比較例14>トナーとして、比較用トナー(5c)を使用する以外は実施例36と同様にして評価した。結果は表19に示すように、本発明中の特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で用いていないため、良好な結果が得られなかった。

【0608】

【表19】

(75)

特開2002-372806

評価結果一覧

	14-	感光体 1-3A	常温帯域・初期100枚						低温帯域・500枚後						面状形成装置10分評価
			アクリル系面状評価						アクリル系面状評価						
			固液 濃度	飛び 散り	中液け	かき	トナリ 再現性	固液 濃度	飛び 散り	中液け	かき	トナリ 再現性			
実施例35	(5E)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例37	(5E)	(2)	A	A	B	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B
実施例38	(5F)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	B	C	C
実施例39	(5G)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例40	(5H)	(1)	A	A	A	B	B	B	A	B	B	B	C	A	C
比較例14	(6a)	(1)	B	B	C	C	D	C	D	C	D	C	D	D	D

- ・スチレン単量体 61質量部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 19質量部
- ・ジビニルベンゼン単量体 0.1質量部
- ・カーボンブラック（粒子径=35nm、pH=8.5） 5質量部
- ・不飽和ポリエステル樹脂 3質量部
（エポキシ化ビスフェノールAとフマル酸の縮合重合体、ピーク分子量=4500）
- ・エステルワックス（融点=70℃） 10質量部

からなる混合物をアトライター（三井金属社製）を用い3時間分散させた後、2,2'-アソビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4質量部を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

【0609】（トナーの製造例30）高速攪拌装置クレアミックス（エムテック社製）を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水700gと0.1mol/L- Na_3PO_4 水溶液800gを投入し、高速攪拌装置の回転数を15000rpmに設定し、65℃に加熱せしめた。ここに1.0mol/L- CaCl_2 水溶液70質量部を添加し、微細な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0610】一方、分散質として、

【0611】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温70℃の N_2 雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15000rpmを維持しつつ、1505分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その

(76)

特開2002-372806

後、攪拌装置をバドル攪拌羽根を具備したものに換え、
80rpmで攪拌しながら同温度に保持し、重合性ビニ

ル系単量体の重合転化率が50%に達したところで、

・スチレン単量体

20質量部

・下記の内容のフェノール誘導体縮合混合物

2質量部

前記環状縮合物(A2-4):50質量%

前記鎖状縮合物(B2-4):50質量%

からなる溶解混合液を前記水系分散媒体中に滴下し、重
合が進行中の重合性単量体組成物の造粒粒子に吸収させ
た。その後、反応温度を80℃に昇温し、重合転化率が
ほぼ100%になったところで重合反応を完了した。

【0612】重合終了後、加熱減圧下で残存モノマーを
留去し、次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分
散剤を溶解せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、
円錐型リボン乾燥機(大川原製作所製)を用い、乾燥処
理を行い、重合体粒子(6A)を得た。

【0613】上記重合体粒子(6A)100質量部と疎
水性オイル処理シリカ微粉体(BET:200m²/
g)2質量部をヘンシェルミキサー(三井金属社製)で
乾式混合して本発明のトナー(6A)とした。

【0614】該トナー(6A)の円相当個数平均径は
5.5μmで、円形度頻度分布における平均円形度は
0.984、円形度標準偏差は0.029、円形度が
0.950未満のトナー粒子は9個数%で、GPCによ
る分子量分布で、ピーク分子量が1.3万、Mw/Mn
が2.5であった。

【0615】また、トナー(6A)中の重合性単量体の
総残存量は60ppm(スチレン単量体:60ppm、
n-ブチルアクリレート単量体とジビニルベンゼン単
量体:0ppm)であった。更に、ワックス成分の分散状
態をTEMで観察したところ、図14(a)の模式図の
様に結着樹脂中に実質的に球状を呈して分散していた。

【0616】(トナーの製造例31~33、及び比較用
トナーの製造例4、5)フェノール誘導体縮合物とワッ
クス成分の種類と添加量を変更する以外は、前記製造
例30と同様にして、重合体粒子(6B)~(6D)を得た
後、本発明のトナー(6B)~(6D)、及び比較用ト
ナー(6a)と(6b)を調製した。

【0617】それぞれのトナーの製造例におけるフェ
ノール誘導体縮合物とワックス成分の種類と添加量を表
20にまとめた。

【0618】

【表20】

トナーの製造例	トナー No.	フェノール誘導体縮合物						ワックス成分		
		含有量 (質量部)	環状縮合物		鎖状縮合物		低分子系縮合物		種類	含有量 (質量部)
			種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	(質量%)		
トナーの製造例 30	(6A)	2	A2-4	50	B2-4	50	-	0	2,2,4,4-テトラメチル (ap=70℃)	10
トナーの製造例 31	(6B)	3	A2-12 A2-10	60 30	B2-3	8	B2-2 B2-1	3 1	"	5
トナーの製造例 32	(6C)	1	A2-8	70	B2-8	30	-	0	"	30
トナーの製造例 33	(6D)	6	A2-4	10	B2-12 B2-10	80 30	-	0	4,4'-ジ(2,2,4,4-テトラメチル) (ap=125℃)	8
比較用トナーの 製造例 4	(6a)	3	A2-14 A2-13	65 33	B2-10	2	-	0	4,4'-ジ(2,2,4,4-テトラメチル) (ap=15℃)	10
比較用トナーの 製造例 5	(6b)	5	-	0	B2-3	85	B2-2 B2-1	10 5	"	10

【0619】(トナーの比較製造例6)下記材料を予め
混合し、二軸エクストルーダーで溶解混練し、冷却し
た混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェ
ットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を分級して分級粉

(77)

特開2002-372806

(6c)とした。

- ・スチレン-*n*-ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン樹脂 100質量部
(ピーク分子量=1.3万、 $M_w/M_n=3.5$ 、 $T_g=55^\circ\text{C}$)
- ・トナーの製造例30で用いたカーボンブラック 8質量部
- ・トナーの製造例30で用いた不飽和ポリエステル樹脂 3質量部
- ・トナーの製造例30で用いたワックス成分 10質量部
- ・フェノール誘導体(環状縮合物:A1-6) 2質量部

【0620】該分級粉(6c)を用い、前記トナーの製造例30と同様にして、比較用トナー(6c)、更には、比較用現像剤(6c)を調製した。

【0621】尚、比較用トナー(6c)中には、揮発成分として結着樹脂に由来するスチレンモノマーが145ppm、*n*-ブチルアクリレートモノマーが8ppm残

留していた。また、ワックス成分は微分散していた。

【0622】上記のトナーの製造例で得られた本発明の

トナー(6A)～(6D)、及び比較用トナー(6a)

～(6c)の諸性状を表21にまとめて示した。

【0623】

【表21】

トナーの諸性状一覧

	トナー No.	円形当量値 平均粒径 (μm)	円形度頻度分布			ワックス成分の 分散状態 (r/R)	重合性単量体の 炭素含量 (ppm)
			平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度0.950未満の トナー粒子数 (個数%)		
トナーの製造例30	(8A)	5.5	0.984	0.028	9	0.84	80
トナーの製造例31	(8B)	5.7	0.982	0.033	11	0.29	98
トナーの製造例32	(8C)	5.4	0.991	0.020	4	0.93	72
トナーの製造例33	(8D)	5.9	0.980	0.038	13	0.08	106
比較用トナーの 製造例4	(8a)	7.4	0.940	0.037	39	0.63	134
比較用トナーの 製造例5	(8b)	4.9	0.918	0.049	55	0.42	229
比較用トナーの 製造例8	(8c)	5.8	0.929	0.058	47	≤ 0.01	153

【0624】(トナーの製造例34～37)着色剤とフェノール誘導体縮合物の種類と添加量を変更すると共に、残存モノマーの除去時の温度と減圧度と処理時間、円錐型リボン乾燥機の設定温度と撹拌条件と処理時間を変更する以外は前記のトナーの製造例30と同様にし、重合体粒子(6E)～(6H)を得た後、本発明のトナー(6E)～(6H)を調製した。

【0625】それぞれのトナーの製造例における着色剤とフェノール誘導体縮合物とワックス成分の種類と添加量、及び、得られた本発明のトナー(6E)～(6H)の諸性状を表22にまとめて示した。

【0626】

【表22】

(78)

特開2002-372806

14- E ₁	単位名	7-10 試験用配合物				7-9 成材				円筒状試験片				9-11 最終の 試験片 (種)			
		炭素 (重量%)	炭化割合		炭化割合		炭素 (重量%)	炭化割合 (重量%)	炭化割合 (重量%)	炭素 (重量%)	炭化割合 (重量%)	炭化割合 (重量%)	炭化割合 (重量%)				
			炭素 (重量%)	炭化割合 (重量%)	炭素 (重量%)	炭化割合 (重量%)									炭素 (重量%)	炭化割合 (重量%)	
14- E ₁ 試験用 24	14-77-94 炭素=56cm 炭化=7.9	8	4	Δ1-6 Δ1-4	40 20	Δ1-4 Δ1-8	20 17	Δ1-1 Δ1-1	8 1	炭素=7.9 7-11 (炭素=8.0)	5	4	0.981	0.030	7	0.10	70
14- E ₁ 試験用 25	C.1 14-77-94-111	5	8	Δ1-13 Δ1-10	20 50	Δ1-8 Δ1-8	24	Δ1-1 Δ1-8	8	炭素=7.9 (炭素=8.0)	5	4	0.981	0.027	8	0.10	49
14- E ₁ 試験用 26	C.1 14-77-94-115	5	8	Δ1-8	40	Δ1-8	20	-	8	1	1	1	0.985	0.022	11	0.10	51
14- E ₁ 試験用 27	14-77-94-120	5	4	Δ1-4	20	Δ1-12 Δ1-10	50 50	-	8	1	1	1	0.981	0.024	10	0.10	55

【0627】＜実施例41＞図22に示す画像形成装置として600dpiレーザービームプリンタ（キヤノン製：LBP-860）を用意し、プロセススピードは、94mm/sに改造した。

【0628】プロセスカートリッジにおけるクリーニングゴムブレードを取りはずし、装位の帯電方式をゴムローラを当接する接触帯電とし、印加電圧を直流成分（-1400V）とした。プロセススピードを超えている分、感光体の均一な帯電には厳しい条件となっている。

【0629】感光体としては、感光体製造例１で製造し

た感光体ドラム (1) を用いた。

〔0630〕次に、プロセスカートリッジにおける現象部分を改造した。トナー担持体であるステンレススリーブの代わりに発泡ウレタンからなる中抵抗ゴムローラ（16φ、硬度ASKER C45度、抵抗 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ ）を用いて、感光体に当接させた。該トナー担持体の表面の移動方向は、感光体表面の移動方向と同方向であり、該感光体回転周速に対し130%となるように駆動する。

10 【0631】 トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像部分に塗布ローラを該トナー担持体に当接させて設けた。さらに、該トナー担持体上にトナーのコート層制御のために樹脂をコートしたステンレス製ブレードを取付けた。現像時のトナー担持体に対して印加する現像バイアス電圧をDC成分（-450V）のみとした。

【0632】これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう画像形成装置の改造及びプロセス条件設定を行った。

【0633】感光体帯電電位は、暗部電位を -800V とし、明部電位を -150V とした。転写材としては 75g/m^2 の紙を用いた。

【0634】トナー（6A）を用い、常温常湿（25℃／6RH%）環境下で、初期より印字面積比率4%の文字画像を連続して100枚分プリントアウトし、画像評価と帯電不良による画像汚れを評価したが、画像濃度、画像汚れ、転写性、画像カブリ、及びドット再現性はいずれも良好であった。更に、帯電ローラの単位表面積 $[cm^2]$ あたりのトナー付着量 $[mg]$ を測定したところ、 $0.01mg/cm^2$ と非常に軽微であった。

30 【0635】更に、初期100枚時の画像評価終了後、高温高湿（30℃/80RH%）環境下で連続して5000枚分プリントアウトし、再度、画像評価を行ったが、初期100枚時と同等の画像品質を得た。また、感光体ドラム、現像ローラ共に観察したが、トナー融着も全く交換することを経験しなかった。また、定着性についても全く問題がなかった。

【0636】（評価方法）

(1) 圖像濃度

実施例 29 と同様に評価。

40 【0637】 (2) 画像汚れ

1ドットライン-1ドットスペースで構成されるハーフトーン画像をプリントアウトした際の画像汚れを目視で評価した。

A:発生せず

B: 軽微な汚れがみられる

C: 微細な黒点状の汚れが見られる

D: 周期的な帯状の汚れや縞スジ状の汚れが見られる

【0638】(3) 転写性

ベタ黒画像形成時の感光体上の転写残余のトナーをマイラーテープによってテーピングして剥ぎ取り、それを紙

50

上に貼ったものの反射濃度を「マクベス反射濃度計RD918」で測定する。得られた反射濃度から、マイラータープをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて評価した。数値が小さい程、転写性が良好であることになる。

A: 0.03未満

B: 0.03以上、0.07未満

C: 0.07以上、0.10未満

D: 0.10以上

【0639】(4)画像カブリ

実施例29と同様に評価。

【0640】(5)ドット再現性

実施例29と同様に評価。

【0641】(6)帯電ローラ汚れ

帯電ローラ上に付着した単位面積当たりのトナー質量を測定した。トナー付着量が少ないほど良好である。

A: 0.20mg/cm²未満

B: 0.20mg/cm²以上、0.35mg/cm²未満

C: 0.35mg/cm²以上、0.55mg/cm²未満

D: 0.55mg/cm²以上

【0642】(7)現像ローラとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像ローラへの残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A: 固着は未発生

B: 汚染が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、画像ムラを生じる

【0643】(8)感光体ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷やトナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A: 固着は未発生

B: 表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず

C: 固着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

【0644】(9)定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着ローラ表面の傷や残留トナーの固着状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A: 固着は未発生

B: 表面に傷が発生しているが、固着はほとんど発生せず

10 C: 自着があるが、画像への影響が少ない

D: 固着が多く、画像欠陥を生じる

【0645】評価結果を表23に示す。

【0646】<実施例42>プロセススピードを120mm/sにアップにし、感光体製造例2の感光体ドラム(2)を用いることを除いては実施例41と同様にして評価した。結果を表23に示すように、プロセススピードのアップと感光体ドラムの変更により、より厳しい条件となるため実施例41と比較するとやや劣るものの、概ね良好な結果であった。

20 【0647】<実施例43~45>トナーとして、トナー(6B)~(6D)を使用することを除いては実施例41と同様にして評価した。結果を表23に示す。

【0648】<比較例15>比較用トナー(6a)と感光体ドラム(2)を使用することを除いては実施例41と同様にして評価した。結果を表23に示すように、初期から著しい画像汚れが発生し、高温高湿下での5000枚の連続プリントが困難であった為、やむなく途中で評価を中止した。

30 【0649】<比較例16~18>トナーとして、比較用トナー(6a)~(6c)を使用することを除いては実施例41と同様にして評価した。結果を表23に示すように、本発明中の特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で用いていないため、良好な結果が得られなかった。

【0650】

【表23】

(80)

特開2002-372806

評価結果一覧

	例	感光体 トナ	本装置・初期100枚						本装置・900枚後						画像形成装置の評価		
			アタリ外画像評価						アタリ外画像評価						現像 ローラ	感光体 トナ	定着 装置
			画質 濃度	画質 再現	転写性 あり	画質 再現	トナ 再現性	帯電 汚れ	画質 濃度	画質 再現	転写性 あり	画質 再現	トナ 再現性	帯電 汚れ			
実施例 41	(3a)	(1)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 42	(3b)	(2)	A	A	A	A	B	A	A	A	B	C	C	B	A	A	A
実施例 43	(3c)	(1)	A	A	A	A	B	B	B	B	A	C	B	C	B	B	A
実施例 44	(3c)	(1)	A	A	A	A	B	A	B	B	C	C	B	C	B	A	B
実施例 45	(3d)	(1)	A	B	A	A	B	B	B	A	A	B	B	C	A	B	B
比較例 15	(3a)	(2)	C	D	C	D	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 16	(3a)	(1)	C	B	B	C	C	C	C	D	C	D	D	D	C	D	D
比較例 17	(3b)	(1)	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	C
比較例 18	(3c)	(1)	B	C	D	C	C	C	C	C	D	C	D	D	C	D	C

【0651】＜実施例46＞実施例41で用いた画像形成装置において、現像容器32中のトナー塗布ローラ35として、単層構造のスポンジローラを用い、このトナー塗布ローラ35に図示されていないバイアス印加手段からバイアス電圧を印加するように変更することを除いては、実施例41と同様にして画像形成を行ない評価を行なった。この現像時の現像ローラ34に印加する現像バイアス電圧として、直流成分のみを-300V印加

し、トナー塗布ローラ35には、塗布バイアス電圧として直流成分のみを-480V印加した。

【0652】評価結果は、実施例41に比べて、画像濃度や、カブリ抑制ともに安定して良好で、また、帯電ローラ上へのトナー付着も軽微で、現像剤クリーニングも達成され、優れた画像品質を得た。

【0653】画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0654】＜実施例47＞製造されたトナー（6E）～（6H）を、図23に示す画像形成装置の現像器54～57のそれぞれを用いてフルカラーの画像形成を行なった。

【0655】画像形成装置には、図23に示す通り、転写工程後感光体ドラム表面に存在するトナーをクリーニング除去するための第1のクリーニング部材を有するクリーナーは、転写部と現像部との間に設けられておらず、第2の転写工程後、中間転写体表面に残存するトナーを除去するためのクリーニング手段として、中間転写体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが、第2の転写部より下流側であり、第1の転写部よりも上流側に設けられている。

【0656】現像器54～57としては、図24に示す現像器8の構成のものを用いた。第1の転写後感光体ドラム表面に残存するトナーは、帯電部で帯電バイアスの印加により、トナーの帯電極性を負極性にそろえた後、現像時に現像部で非画像領域に存在するトナーのみ現像器中に回収させる構成にした。

【0657】現像器8において、カーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラ（16φ）をトナー担持体9とし、感光体に当接した。トナー担持体9の表面の移動方向及び回転周速は、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し150％となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は120mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0658】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、単層構成のスポンジローラは塗布ローラ12として設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラ12の表面の移動方向が、トナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード16を取付けた。

【0659】感光体としては（感光体製造例1）で製造した感光体ドラム（1）を用い、以下の現像条件及び転写条件を満足するよう画像形成条件を設定した。

感光体暗部電位：－700V

感光体明部電位：－150V

現像ローラに印加する現像バイアス：－450V（直流成分のみ）

トナー塗布ローラ印加するバイアス：－300V（直流成分のみ）

第1の転写工程で中間転写体に印加する転写バイアス：350V（直流成分のみ）

第2の転写工程で転写ローラに印加する転写バイアス：1100V（直流成分のみ）

【0660】上記の画像形成条件によって、記録材上に転写されたトナー画像は、以下の加熱定着装置によ

て、記録材に加熱定着した。

【0661】加熱定着装置70にはオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラ68、下部ローラ69共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は60mmであった。また、定着温度は150℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0662】上記の構成の画像形成装置を用いて、2000枚の連続画出し試験を行なったところ、高濃度で画像汚れのない高品位なフルカラー画像が得られた。

【0663】また、帯電ローラ上のトナー付着質量は0.35mg/cm²と軽微であり、その他の画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0664】＜実施例48＞トナー（E）にキャリアを混合して二成分系現像剤を調製し、図20及び図21に示す画像形成装置に、この二成分系現像剤を用いてプロセススピード180mm/secで画像形成を行なったところ高濃度で画像汚れのない高品質の画像が得られた。また画像形成装置とのマッチングにもまったく問題がなかった。

【0665】評価は、実施例40と同様に行なった。

【0666】上記の二成分系現像剤のキャリアとしては平均粒径60μmの表層をシリコン系樹脂でコートしたフェライトキャリアを用い、トナー濃度は7％に設定した。

【0667】評価結果を表24に示す。

【0668】＜実施例49＞感光体として、感光体製造例2の感光体ドラム（2）を使用する以外は実施例48と同様にして評価した。結果は表24に示すように、実施例48と比較するとやや劣るものの、概ね良好な結果を得た。

【0669】＜実施例49～52＞トナーとして、（6E）～（6H）を使用する以外は実施例48と同様にして評価した。結果は表24に示すよう、実施例48と比較するとやや劣るものの、概ね良好な結果を得た。

【0670】＜比較例19＞トナーとして、比較用トナー（6c）を使用する以外は実施例48と同様にして評価した。結果は表24に示すように、帯電部材をトナーが著しく汚染し、帯電不良による著しい画像不良となった。

【0671】

【表24】

(82)

特開2002-372806

科目	教科書 ページ	評定結果一覧											
		常設希望・初級100校					常設希望・800校						
		ア・リットリ環境評価					ア・リットリ環境評価						
		目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成	目標 達成		
(G1)	英検例48	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(G2)	英検例49	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(G3)	英検例50	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(G4)	英検例51	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(G5)	英検例52	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
(G6)	英検例19	B	C	D	B	C	D	C	D	C	D	C	D

[0672]

【発明の効果】本発明 1 のトナーは、低温定着性、耐高温オフセット性に優れ、かつ、トナーの帯電量が良好であり、多数枚耐久時においても現像性（トナー帯電量、画像濃度）や転写性に優れる。さらには、OHP フィルムの定着画像の透明性に優れた高品質のトランスベレンシー画像を提供し得る。

【0673】本発明2のトナーは、電子写真特性に優

れ、高精細な画像を与え、帯電安定性に優れ、現像剤保持部材、感光体、定着器等への汚染も少ないものである。さらに、定着性および貯蔵時の安定性にも優れるトナーである。

【0674】本発明3のトナーは、少なくともFe及びMnを含有し、かつ表面を有機化合物で処理された複合酸化物を着色剤として用いている。この着色剤は着色力及び分散性に優れているため、本発明3のトナーを一成分現像剤、二成分現像剤のいずれに使用しても、高温高湿下においてカブリの無い高画像濃度かつ高解像度の画質が安定して得られ、トナー飛散等の無い優れた耐久性を示す。

【0675】本発明4によれば、高温高湿下のような過酷な条件下でも画質を損なうことなく、感光体部材への融着が生じず、キャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染しにくい耐久性の優れたトナーが提供される。

【0676】本発明5によれば、トナー中に特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で存在させることによって帯電特性が改善される。

【0677】特に、低温低温環境下でのトナーの帯電制御性が改善されるので、一成分接触現像方式に用いる場合に、高品位な画像再現が可能となると共に、感光体上の現像トナーの帯電量を適正に制御し、転写残余のトナーの過剰帯電によるクリーニング性の低下を防止することができる。また、プロセススピードの速い画像形成方法に対してても、現像兼クリーニングプロセスに補助部材を付加することなく、低コストで適用できる。

【0678】本発明6によれば、トナー中に特定の構造を有するフェノール誘導体縮合物を特定の含有比率で存在させることによって帯電制御性が改善されるので、商品位な画像が得られる。

【0679】さらに、現像兼クリーニング方式を用いる場合に、感光体上の転写残余のトナーの帯電部材による帯電極性制御、及び帯電量制御がより確実、且つ均一になされ、現像工程での転写残余のトナーのより安定した回収性と現像性を得ることができる。また、プロセススピードの違い画像形成方法に対しても、現像兼クリーニングプロセスに補助部材を付加することなく、低コストで適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ電荷量を測定する装置の概略的説明図である。

【図2】離型剤が外殻樹脂に内包化されているトナー粒子の断面の模式図である。

【図 3】本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略図である。

【図4】フルカラー又はマルチカラーの画像形成方法を説明するための網略図である。

50 【図5】他の画像形成方法を説明するための概略図であ

(83)

特開2002-372806

る。

【図6】他の画像形成方法を説明するための概略図である。

【図7】現像装置の一例を示す概略図である。

【図8】他の現像装置の一例を示す概略図である。

【図9】本発明の実施例に用いた中間転写ベルトを用いたカラー画像出力装置の概略図である。

【図10】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解傾斜図である。

【図11】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図12】トナーの現像特性をチェックするための小径孤立ドットパターンの説明図である。

【図13】本発明の画像形成方法に好ましく用いられる電子写真装置のプロセスの概略図である。

【図14】ワックス成分を内包しているトナー粒子の断面の一例を示す模式図である。

【図15】本発明の画像形成方法の実施例の一例として用いた、接触一成分現像装置を用いた画像形成方法を模式的に示した図である。

【図16】画像中抜けの説明図である。

【図17】画像ゴーストの説明図である。

【図18】フルカラー画像形成装置の概略図である。

【図19】現像装置の一例を示す概略図である。

【図20】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略図である。

【図21】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略図である。

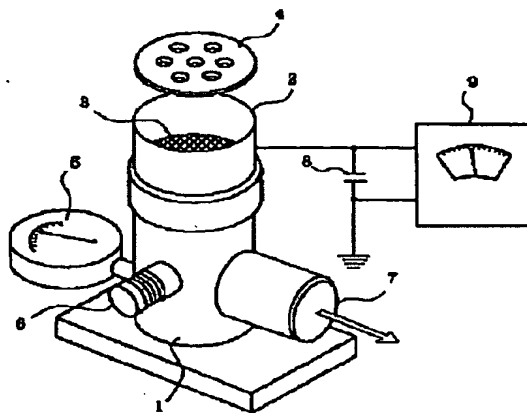
【図22】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略図である。

【図23】フルカラー画像形成装置の概略図である。

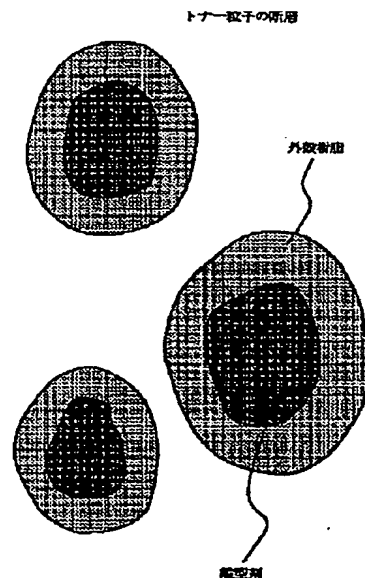
【図24】現像装置の一例を示す概略図である。

【図25】現像ローラの電気抵抗の測定方法の説明図である。

【図1】



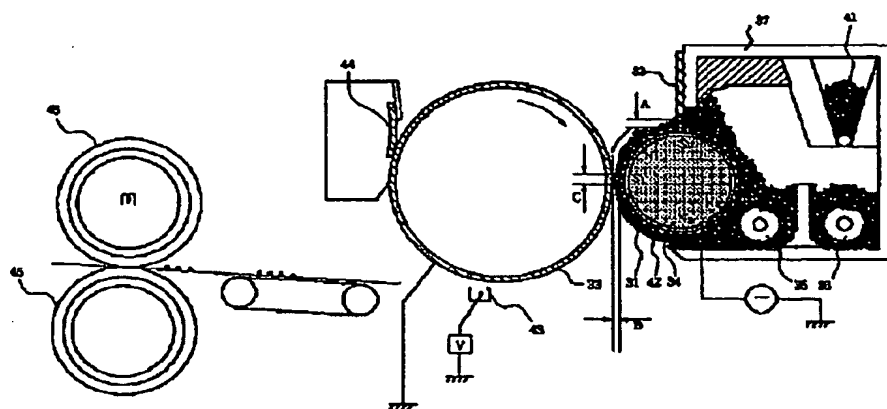
【図2】



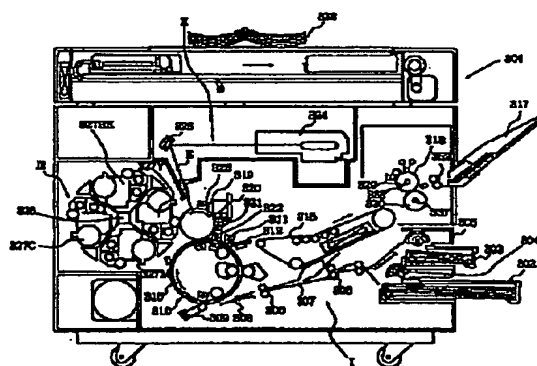
(84)

特開2002-372806

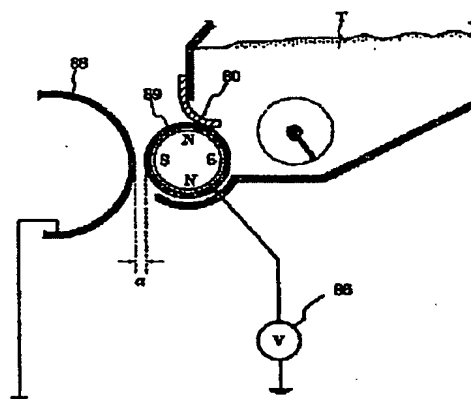
【図 3】



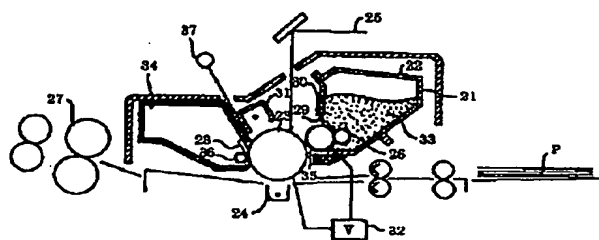
【圖 4】



【例7】



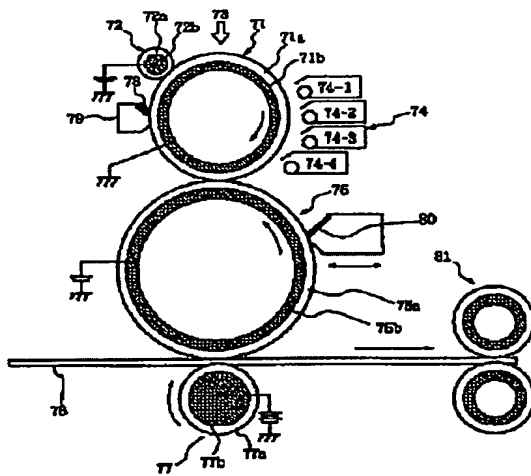
【例 13】



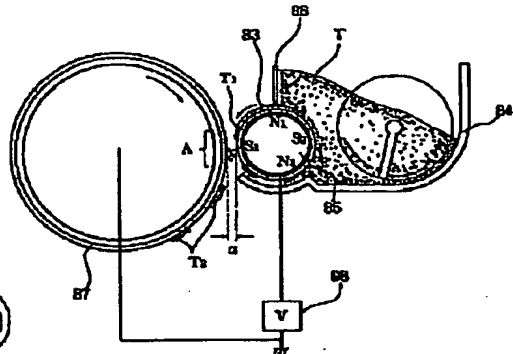
(85)

特開2002-372806

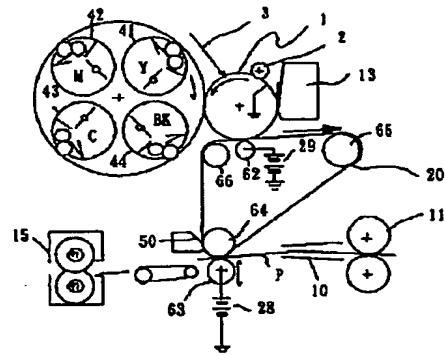
【図5】



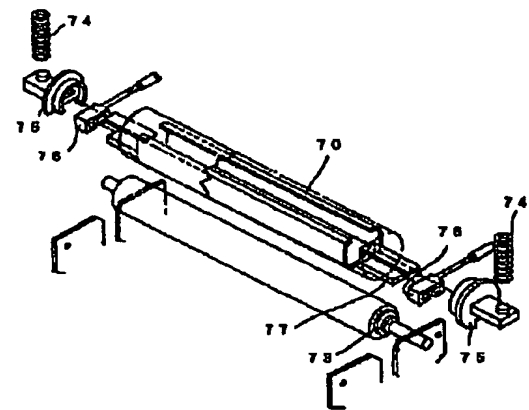
【図6】



【図9】



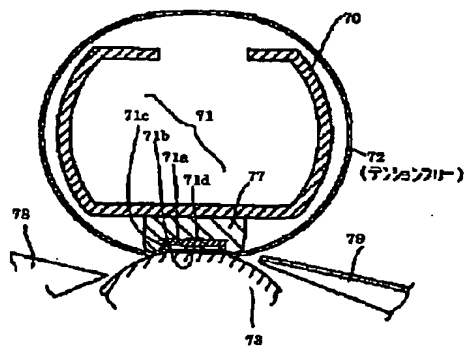
【図10】



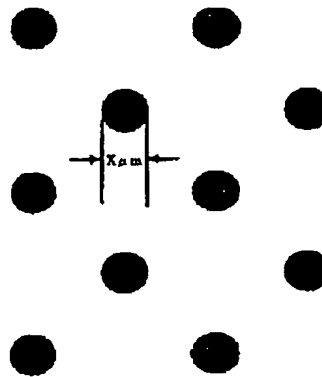
(86)

特開2002-372806

【図11】

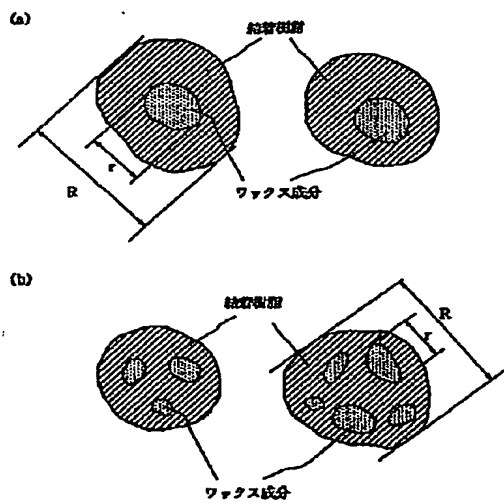


【図12】

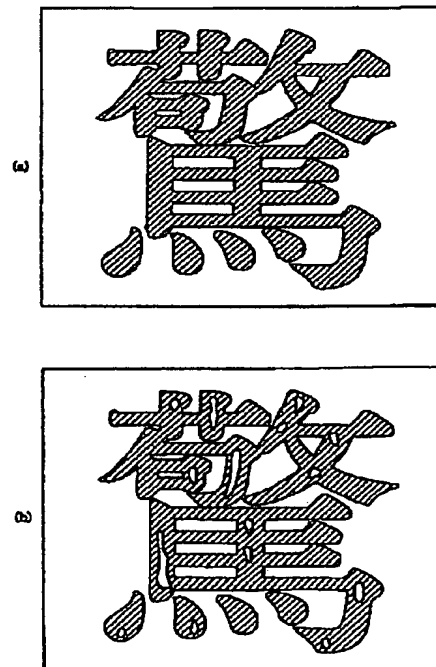


X μm 孤立ドット

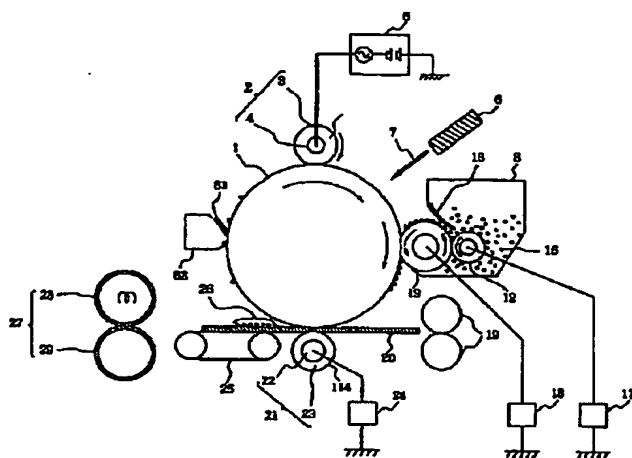
【図14】



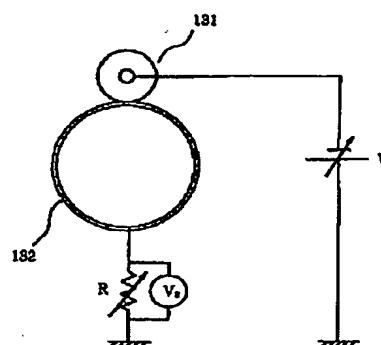
【図16】



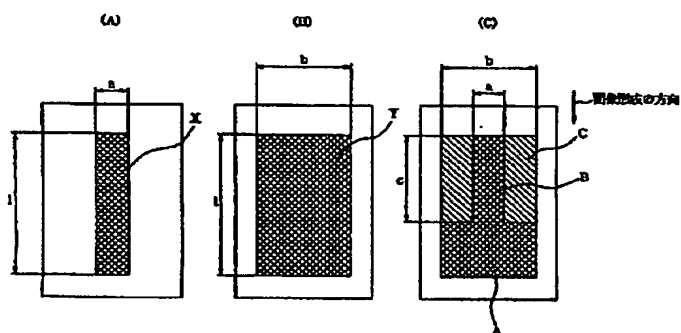
【图 15】



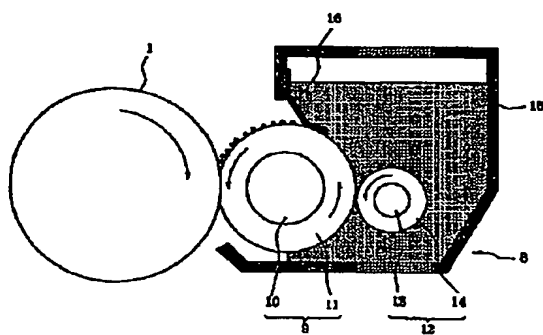
【例 25】



【圖 17】



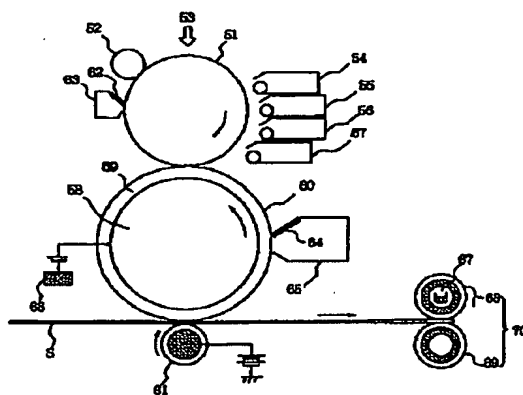
【图 19】



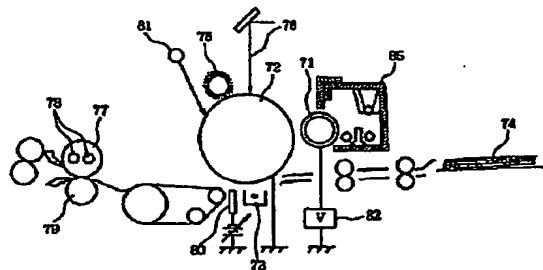
(88)

特開2002-372806

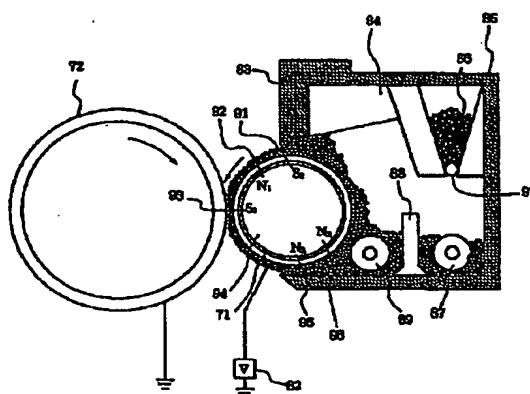
【図18】



【図20】



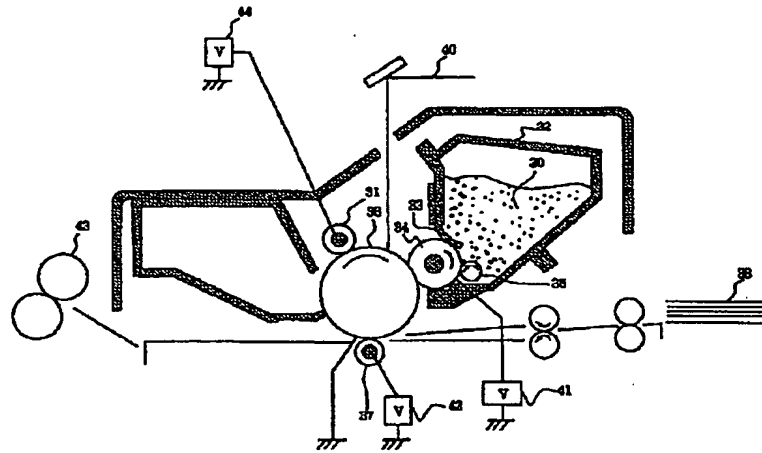
【図21】



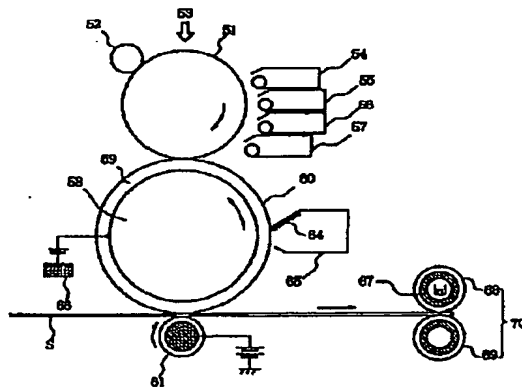
(89)

特開2002-372806

【図22】



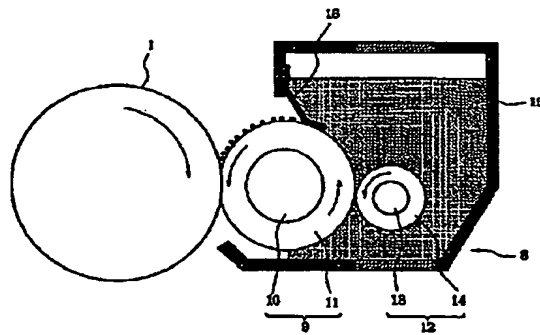
【図23】



(90)

特開2002-372806

【図24】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 G	9/083	G 0 3 G 15/06	1 0 1 2 H 0 7 7
	9/097	15/08	1 1 2 2 H 1 3 4
	15/02		5 0 1 A 2 H 2 0 0
	15/06		5 0 1 C
	15/08		5 0 1 Z
			5 0 4 B
		15/09	Z
		15/16	1 0 3
		15/20	1 0 1
		9/08	3 2 6
			3 3 1
			3 8 4
			3 4 6
			3 0 1
			3 0 2
		15/08	5 0 7 L
			5 0 7 D
		21/00	3 2 6
		15/08	5 0 7 A
			5 0 7 X
			5 0 7 B

(72)発明者 中川 義広
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 河本 恵司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 橋本 昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 瀧口 剛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(91)

特開2002-372806

(72)発明者	伊藤 雅敏		Fターム(参考)	2H005	AA01	AA02	AA03	AA06	AA13
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ				AB06	AB07	CA04	CA14	CA17
	ノン株式会社内				CA22	CA26	CA30	DA02	EA03
(72)発明者	久木元 力				EA05	EA06	EA07	EA10	
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ			2H031	AC02	AC08	AC14	AC19	AC31
	ノン株式会社内				AC33	AD09	AD15	BA02	BA03
(72)発明者	大野 学				BA05	BA09	CA01	CA10	FA01
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ			2H033	AA02	AA09	BA58	BE03	
	ノン株式会社内			2H068	AA06	BB31			
(72)発明者	半田 智史	10		2H073	AA07	BA03	BA11	BA13	BA21
	東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ				BA23	BA43	CA02	CA03	CA22
	ノン株式会社内			2H077	AA37	AC04	AC13	AC16	AD02
					AD06	AD13	AD17	AD18	AD23
					AD24	AD31	AD35	DB08	EA03
					EA12	EA13	EA14	EA15	FA01
					FA19	FA22	GA13		
				2H134	CA01	GB02	HD00	HF13	JA11
					KG03	KG07	KH04	KJ02	
				2H200	FA01	FA08	GA23	GA28	GA44
					GA47	GA49	GA50	GA56	HA02
					HA12	HA29	HB03	HB12	HB14
					HB22	HB45	HB46	HB47	HB48
					JA02	JA23	JA25	JA26	JA27
					JA28	JB10	JC02	JC03	JC13
					JC15	JC16	JC17	LA18	MA03
					MA14	MB01	MB04	MC01	MC02
					NA02	NA06	NA09	PA02	PA08